

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-049159  
(43)Date of publication of application : 20.02.2001

(51)Int.Cl.

C09D 11/00  
B41J 2/01  
B41M 5/00

(21)Application number : 11-228717

(71)Applicant : FUJI XEROX CO LTD

(22)Date of filing : 12.08.1999

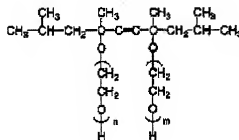
(72)Inventor : SUZUKI JUNJI  
YAMASHITA KUNICHI  
HASHIMOTO TAKESHI

(54) COLOR INK SET FOR INK JET RECORDING AND IMAGE RECORDING METHOD USING THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a color ink set for ink jet recording, not showing any bleeding among different colors, excellent in secondary color development, and having a sufficient printed character stability.

SOLUTION: This color ink set for ink jet recording equipped with  $\geq 3$  color aqueous inks and a black aqueous ink is provided by containing a pigment, an aqueous solvent and a compound expressed by the formula [(m), (n) are each  $\geq 1$ ;  $0 \leq (m+n) \leq 50$ ] as each of the above aqueous inks. In these color inks having various colors, the above pigment particles disperses as having  $\leq 50$  nm particle diameter in the above aqueous solvent, the weight ratio R1 of the compound expressed by the formula to the pigment contained in each of the color ink of each color is 0.1-1.7, the weight ratio R2 of the compound expressed by the formula to the pigment contained in the black ink is 0.002-1, and also  $R1 > R2$  is satisfied.



\* NOTICES \*

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

---

CLAIMS

[Claim(s)]

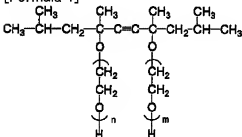
[Claim 1]At least, they are cyanogen, magenta, and color ink of each color of yellow.

Ink of four or more colors containing ink of black.

Are the above the color ink set for ink jet recording which it had, and color ink of each of said color and ink of black, In [ are a water-based ink which contains respectively paints, a drainage system solvent, and a compound expressed with a following general formula (1), and ] color ink of each of said color, Said paints distribute with number average particle diameter of 50 nm or less in said drainage system solvent, Weight ratio  $R_1$  of a compound and paints which are expressed with a following general formula (1) contained in each of color ink of each of said color are 0.1-1.7, Weight ratio  $R_2$  of a compound and paints which are expressed with a following general formula (1) contained in ink of said black are 0.002-1, and  $R_1 > R_2$  is filled.

A general formula (1)

[Formula 1]



(Among said general formula (1), m and n are one or more natural numbers, and are  $0 < m+n \leq 50$ .)

[Claim 2]A method for recording image which records a picture which supplies each ink of the color ink set for ink jet recording according to claim 1 with energy, makes a drop of ink breathe out to recorded media, and consists of ink on recorded media.

---

[Translation done.]

\* NOTICES \*

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.\*\*\* shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

---

DETAILED DESCRIPTION

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention]This invention relates to the method for recording image using the color ink set used for the recorders (a printer, a copying machine, a facsimile, a word processor, etc.) of an inkjet method, and this ink set.

[0002]

[Description of the Prior Art]From a nozzle, a slit, or a porosity film, the principle of an ink jet recording method makes a fluid or melting dry ink breathe out, and records on recorded materials, such as paper, cloth, and a film. . The method of carrying out the regurgitation of the ink makes ink breathe out using electrostatic invitation power. Various kinds of methods, such as what is called a heat inkjet method that makes ink breathe out using the pressure produced by forming air bubbles and making it grow up with what is called an electric charge control system, the method which makes ink breathe out using the oscillating pressure of a piezoelectric element, and heat, are proposed.

A very high definition picture can be acquired by these recording methods.

The recorder of an inkjet method is small and examination is energetically performed from having advantages, such as cheapness and calm nature. These days, what is called a share in a field of writing paper, a copy paper, etc. with a big recorder in which not only a monochrome (black) picture but many color printers which can record a full color image are usually marketed in the paper is occupied.

[0003]About the ink for ink jet recording used for an ink-jet recording device, (1) The uniform picture which is the high resolution and high concentration which spread in the paper and do not have a fogging in it is acquired, (2) Blinding by ink desiccation in a nozzle tip does not occur, but the characteristics, like always good [ discharge responsiveness and discharging stability ], that the drying property of ink is good in (3) in the paper, that the robustness of (4) pictures is good, and (5) mothball stability is good are required. In particular, with improvement in the speed of printing speed, even if it prints in regular papers, such as a copy paper, the ink in which desiccation of ink can form a high definition picture quickly is demanded.

[0004]Since the ink which uses the conventional color as a color material is inferior to the water resisting property of a picture, and lightfastness, many things are examined in recent years about the ink which uses paints as a color material. For example, in JP,5-155006A, the ink set using specific color paints is proposed as ink for ink jet recording. Since it is intrinsically insoluble to water, in said gazette, paints use a dispersing agent and are distributing paints in ink. However, if the surface-active agent of the kind made into the dispersing agent is used, the surface tension of ink will decline more than needed, and it will become easy to generate problems, such as aggravation of printing image quality, and a printing omission with a bubble. On the other hand, it is difficult for the viscosity of ink to become high easily and to reconcile the ink jet characteristic and dispersion stability, if a polymers dispersing agent is used as a dispersing agent. It is mentioned that distribution of paints becomes unstable easily by the interaction of a solvent, an additive agent, etc. which are added as a common problem in the case of making ink contain a dispersing agent in order to adjust ink characteristics, and a dispersing agent.

Especially when using said ink for a heat inkjet method, paints condense on an exothermic heater by heat stress, and it becomes easy to generate the problem that discharging force declines, or floc adheres in a nozzle and the flying direction of an ink droplet destabilizes.

[0005]When recording a color picture with an ink jet recording method, it is necessary to carry out the overprint of the ink of different hue on recorded media, and there is a problem of being easy to generate the blot between different colors. In order to solve this problem, examination which raises the perviousness in the paper of ink is performed. For example, in JP,6-136309,A, the ink set using pigment ink as black ink is proposed using the dye ink which contains the surface-active agent which gives perviousness to ink as color ink. However, when adding said surface-active agent to pigment ink and using this ink for record of a heat inkjet method, it becomes easy to generate the problem of the fall of discharging force, and destabilization of a flying direction like the above-mentioned. Stable printing will become difficult if prolonged printing is performed especially.

[0006]On the other hand, the surface-active agent of an acetylene glycol system is used for JP,3-157464,A in order to raise the perviousness to the recorded media of pigment ink. Said surface-active agent is used for JP,6-116522,A for the purpose of preventing blinding of the head produced when pigment ink is used. However, when the blot between different colors or the color enhancement of two next colors which are generated when forming a full color image using a color ink set are not examined at all by said gazette but it uses for it as ink for full color images, it is insufficient for it.

[0007]

[Problem(s) to be Solved by the Invention]An object of this invention is to provide the color ink set for ink jet recording which also has sufficient ink-jet-recording characteristic, while there is no blot between different colors, and excelling in coloring of two next colors and having sufficient printing stability, also when it is used for a heat inkjet method. An object of this invention is to provide the method for recording image which can form a high definition full color image stably.

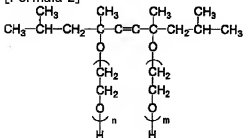
[0008]

[Means for Solving the Problem]Said The means for solving a technical problem is as follows.

<1> In a color ink set for ink jet recording provided with ink of four or more colors containing cyanogen, magenta and color ink of each color of yellow, and ink of black at least, In [ color ink of each of said color and ink of black are water-based inks which contain respectively paints, a drainage system solvent, and a compound expressed with a following general formula (1), and ] color ink of each of said color, Said paints distribute with number average particle diameter of 50 nm or less in said drainage system solvent, Weight ratio  $R_1$  of a compound and paints which are expressed with a following general formula (1) contained in each of color ink of each of said color are 0.1-1.7, A color ink set for ink jet recording which weight ratio  $R_2$  of a compound and paints which are expressed with a following general formula (1) contained in ink of said black are 0.002-1, and is characterized by filling  $R_1 > R_2$ .

[0009]General formula (1)

[Formula 2]



Among said general formula (1), m and n are one or more natural numbers, and are  $0 < m+n \leq 50$ .

[0010]The color ink set for ink jet recording given in <1> whose drying time on the recorded media of the color ink of <2> each color is 5 or less seconds.

The carbon black as paints which the ink of <3> blacks can self-distribute, Are a water-based

ink which contains water and a water soluble organic solvent as a drainage system solvent, and the color ink of each color A dispersing agent, The color ink set for ink jet recording given in <1> or <2> which is an organic color and a water-based ink which contains water and a water soluble organic solvent as a drainage system solvent as paints.

[0011]<4> Method for recording image which records the picture which supplies each ink of the color ink set for ink jet recording given in either from <1> to <3> with energy, makes the drop of ink breathe out to recorded media, and consists of ink on recorded media.

A method for recording image given in <4> which supplies <5> each ink with the thermal energy by two or more pulse applying, forms the drop of the ink of 1 in it, and makes it breathe out this drop to recorded media.

<6> Method for recording image given in <5> whose drop weight of ink of 1 is 50 or less ng.

[0012]

[Embodiment of the Invention]The color ink set for ink jet recording of this invention is provided with the ink of four or more colors containing cyanogen, magenta and the color ink of each color of yellow, and the ink of black at least. The color ink of each of said color and the ink of black are water-based inks which contain respectively paints, a drainage system solvent, and the compound expressed with said general formula (1). The compound expressed with said general formula (1) has a function which raises the perviousness to the recorded media (for example, paper) of ink. The ink of each color and the ink of BURRAKU can prevent the blot between colors, etc. effectively by carrying out specified quantity content of said compound by a relation with paints, and the picture excellent in the color enhancement of two next colors can be formed.

[0013] $m+n$  is 0-50, and the compounds expressed with said general formula (1) are 3-35 preferably, and are 5-15 more preferably. When  $m+n$  exceeds 50, there are a tendency for the perviousness to the recording medium of ink to fall, and a tendency for the drying property of ink to fall, and further, when the viscosity of ink becomes high, there is a tendency for dischargeability to fall. What is marketed can be used as a compound expressed with said general formula (1), for example, "SAFI Norian 104", "SAFI Norian 440", "SAFI Norian 465", "SAFI Norian 485" (above, Nissin Chemical Industry Co., Ltd. make), etc. are mentioned. Especially, "SAFI Norian 465" is preferred.

[0014]As for the compound expressed with said general formula (1), it is preferred to contain 0.1 to 5% of the weight in color ink (each color ink, such as magenta, cyanogen, and yellow), and it is more preferred to contain 0.5 to 3% of the weight. As for the compound expressed with said general formula (1), it is preferred to contain 0.01 to 5% of the weight in the ink of black, and it is more preferred to contain 0.1 to 3% of the weight.

[0015]In the color ink set of this invention, weight ratio  $R_1$  of the compound and paints which are expressed with said general formula (1) contained in said color ink are 0.1-1.7, and it is preferred that it is 0.2-1.2. Weight ratio  $R_2$  of the compound and paints which are expressed with said general formula (1) contained in black ink are 0.002-1, and it is preferred that it is 0.01-1.5. It is  $R_1 > R_2$ . If it becomes it easy to generate an irregular color in two next colors that  $R_1$  is less than 0.1 and 1.7 is exceeded, image concentration will become low easily. It is easy to become a picture with much concentration unevenness for  $R_2$  to be less than 0.002, and if 1 is exceeded, image concentration will become low easily. It is easy to become a picture which is inferior to the blot between colors in it being  $R_1 \leq R_2$ . If the relation of  $R_1 > R_2$  is both filled as if  $R_1$  and  $R_2$  are said ranges, it will become a color ink set which can form the full color image which does not have a blot and was excellent in coloring of two next colors between different colors.

[0016]The color ink of each color and the ink of black which constitute the color ink set of this invention are a water-based ink which the particulate material which consists of paints into a drainage system solvent distributed. Especially the color ink of each of said color is a water-based ink which paints are distributing in a drainage system solvent as a particulate material with a number average particle diameter of 50 nm or less. In the color ink of each color, the number average particle diameter of the particulate material which consists of paints is 5 nm - 50 nm

preferably, and is 10 nm - 40 nm more preferably. If the number average particle diameter of the paints contained in the color ink of each of said color exceeds 50 nm, it will become coloring and a picture which is inferior to coloring of two next colors especially. The particle diameter of the particulate material currently distributed in a drainage system solvent can be \*\*\*\*\*ed) using micro track UPA grading analysis meter 9340 (Leeds & Northrup shrine make) (it uses as a sample and can measure without diluting ink.). As a parameter inputted at the time of measurement, the viscosity of ink under test can be used for viscosity, and the density of a color material can be used for the density of a particulate material.

[0017]As for the number average particle diameter of the particulate material which consists of paints in the ink of black, it is preferred that it is 15-100 nm, it is more preferred that it is 15-70 nm, and it is still more preferred that it is 15-60 nm. The viscosity of ink becomes it high easily that the number average particle diameter of a particulate material is less than 15 nm, and it becomes easy to generate blinding of a head. On the other hand, if it exceeds 100 nm, the preservation stability of ink will fall easily, the ratio (particle size distribution) of the volume mean particle diameter mv and the number average particle diameter mn of a particulate material in the color ink of each color, and the ink of black -- as for mv/mn, it is preferred that it is 1.1-3.0, and it is more preferred that it is 1.1-2.2. If particle size distribution becomes large, the infiltration speed of ink will become slow or rubfastness will fall easily.

[0018]As for the number of particulate materials with a particle diameter of 0.5 micrometers or more of the color ink of each of said color, and the ink of black respectively contained in 1 l, it is preferred that it is below a  $7.5 \times 10^{10}$  individual, and it is more preferred that it is below a  $5 \times 10^{10}$  individual. If the number of particulate materials of 0.5 micrometers or more exceeds a  $7.5 \times 10^{10}$  individual in particle diameter, the reliability of printing will fall easily. The number of the particulate materials which have said particle diameter can be adjusted to said range using centrifugal separation or filtration. For example, when there are many particulate materials which have the particle diameter of 0.5 micrometers or more, after distributing paints to a drainage system solvent, or after preparing ink, the number of particulate materials with a particle diameter of 0.5 micrometers or more can be reduced by centrifuging and/or filtering dispersion liquid or ink. The number of particulate materials of 0.5 micrometers or more can be measured by Accusizer<sup>TM</sup> 770 Optical Particle Sizer (made by Particle Sizing Systems). This device detects the particles which pass a test section using optical methodology. For example, after [ said water-based ink ] putting a 2micro liter in a measuring cell respectively and measuring in accordance with a predetermined measuring method, it can convert into the value of the particulate material in 1 l, and can ask.

[0019]Although the paints which may be used for the color ink of each color and the ink of black are illustrated hereafter, the paints used for the color ink set of this invention are not limited to the following paints. As paints which may be used for the color ink of cyanogen, C.I.Pigment Blue 1, C.I.Pigment Blue 2, C.I.Pigment Blue 3, C.I.Pigment Blue 15, C.I.Pigment Blue 15:1, and C.I.Pigment. Blue 15:3, C.I.Pigment Blue 15:4, C.I.Pigment Blue 16, C.I.Pigment Blue 22, and C.I.Pigment Blue 60 grade are raised.

[0020]As paints which may be used for the color ink of magenta, C.I.Pigment Red 5, C.I.Pigment Red 7, C.I.Pigment Red 12, C.I.Pigment Red 48, C.I.Pigment Red 48:1, and C.I.Pigment. Red 57 and C.I.Pigment Red. 112 and C.I.Pigment Red. 122 and C.I.Pigment Red. 123, C.I.Pigment Red 146, C.I.Pigment Red 168, C.I.Pigment Red 184, C.I.Pigment Red 202, and C.I.Pigment Violet 19 are mentioned.

[0021]As paints which may be contained in the color ink of yellow, C.I.Pigment Yellow 1, C.I.Pigment Yellow 2, C.I.Pigment Yellow 3, C.I.Pigment Yellow 12, and C.I.Pigment Yellow. 13 and C.I.Pigment Yellow. 14 and C.I.Pigment Yellow. 16 and C.I.Pigment Yellow. 17 and C.I.Pigment Yellow. 55 and C.I.Pigment Yellow. 73 and C.I.Pigment Yellow. 74 and C.I.Pigment Yellow. 75 and C.I.Pigment Yellow. 83 and C.I.Pigment Yellow. 93 and C.I.Pigment Yellow. 95 and C.I.Pigment Yellow. 97, C.I.Pigment Yellow 98, C.I.Pigment Yellow 114, C.I.Pigment Yellow 128, C.I.Pigment Yellow 129, C.I.Pigment Yellow 150, C.I.Pigment Yellow 151, C.I.Pigment Yellow 154, C.I.Pigment Yellow 180, and C.I.Pigment Yellow 185 grade are raised.

[0022]As paints used for the ink of black, carbon black pigments, such as furnace black, lamp black, acetylene black, and channel black, are preferred. For example, Raven7000, Raven5750, Raven5250, Raven5000ULTRAIL, Raven3500, Raven2500ULTRA, Raven2000, Raven1500, Raven1255, Raven1250, Raven1200, Raven1190ULTRAIL, Raven1170, Raven1080ULTRA, Raven1060ULTRA, Raven790ULTRA, Raven780ULTRA, Raven760ULTRA(above Colon Vian carbon company make);Regal400R, Regal330R, Regal660R, Mogul L, Monarch 700 and Monarch. 800, Monarch 880, Monarch900, Monarch 1000, Monarch 1100, Monarch 1300, and Monarch 1400 (above Cabot Corp. make);Color Black. FW1, Color Black FW2, ColorBlack FW2V, Color Black 18, Color Black FW200, Color Black S150, ColorBlackS160, Color Black S170, Printex 35, Printex U, Printex V, Printex 140U, Printex 140V, Special Black 6, Special Black 5, Special Black 4A, Special Black4(above Degussa make);No.25, No.33, No.40, No.47, No.52, No.900, No.2300, MCF-88, MA600, MA7, MA8, MA100(above Mitsubishi Chemical make);, etc. can be used.

[0023]Magnetic body particles, titanium blacks, etc., such as magnetite and a ferrite, may be used as a black pigment. Metallic luster pigments, such as specific color paints, such as red, green, blue, tea, and white, gold, silver besides black, cyanogen, magenta, and the three-primary-colors paints of yellow, a colorless extender, a plastic pigment, etc. may be used for each ink of the color ink set of this invention. Said not only commercial item but the compound paints may be used.

[0024]It is preferred to use an organic color as paints contained in the color ink of each of said color in respect of safety. As paints contained in the ink of black, self-distributed carbon black is preferred in respect of preservation stability. Here, the self-distributed paints refer to the paints with which the hydrophilic functional group was introduced into the surface. On the surface of paints, as a method of introducing a hydrophilic functional group, for example, an oxidizer (for example, nitric acid, a permanganate, dichromate, and a hypochlorite.) The method which could use publicly known methods, such as processing by coupling agents, such as oxidation treatment by ammonium persulfate, hydrogen peroxide, ozone, etc. and a silane compound, polymer graft-ized processing, and plasma treatment, and was newly developed can also be used. Two or more methods may be combined. The quantity of the hydrophilic functional group introduced on the surface of paints can be adjusted with control of treatment concentration, processing time, etc. The quantity of a hydrophilic radical can also be adjusted to the desirable range by performing two steps of processings, for example by performing denaturation processing of esterification etc. to a commercial self dispersing pigment.

[0025]As carbon black in which self-distribution usable to the ink of black is possible, MICROJET (BONJET) BLACK CW-1 (made by an Orient chemical industry company), CAB-O-JET200 (made by Cabot Corp.), CAB-O-JET300 (made by Cabot Corp.), etc. are preferred.

[0026]As for the paints contained in said color ink and the ink of black, it is preferred to remove, refine and use the impurity mixed by the manufacturing process, for example, impurities, such as a residual oxidizer, and other inorganic impurities and organic impurities in respect of preservation stability or a Kogation. It is preferred that calcium, iron, and silicon which are contained in each ink set to 10 ppm or less as a rule of thumb of refining, respectively, and it is more preferred to use 5 ppm or less. The impurity currently mixed in these paints is removable by carrying out backwashing by water of the paints by using methods, such as a reverse osmotic membrane, ultrafiltration membrane, and an ionic exchange method, for example. It is also removable using the method of adsorption by activated carbon, zeolite, etc. These methods are independent, or it can combine and they can be performed. The content of said impurity in ink can be measured by a high-frequency-induction joint plasma-emission-spectrometry method, for example.

[0027]As for the content of the paints in the color ink of each of said color, and the ink of black, it is preferred that it is 0.1 to 20 % of the weight to the weight of all the ink, it is more preferred that it is 1 to 10 % of the weight, and it is still more preferred that it is 1 to 7 % of the weight. If there is much content of the paints in ink, blinding nature when water evaporates in a nozzle tip may get worse. On the other hand, if there is little content, the image concentration of a formed image may fall.

[0028]The color ink and the black ink of each color which constitute the color ink set of this

invention are a water-based ink which paints distributed to the drainage system solvent. A drainage system solvent as used herein means the mixed solvent of water and water, and a water soluble organic solvent. As for the water used for a drainage system solvent, it is preferred to use ion exchange water, ultrapure water, distilled water, and ultrafiltration water in order to prevent mixing of an impurity. As a water soluble organic solvent used for a drainage system solvent, Ethylene glycol, a diethylene glycol, propylene glycol, Dipropylene glycol, a butylene glycol, triethylene glycol, 1, 5-pentanediol, 1,2,6-hexanetriol, trimethylolpropane, Polyhydric alcohol classes, such as glycerin and a polyethylene glycol; Ethanol, Lower alcohol, such as isopropyl alcohol and 1-propanol; A pyrrolidone, Nitrogen-containing solvents, such as N-methyl-2-pyrrolidone, a cyclohexylpyrrolidone, and triethanolamine; Thiodiethanol, a thio jig — a lycee — sugars, such as sulfur-containing solvent; propylene carbonate, such as a roll, sulfolane, and dimethyl sulfoxide, ethylene carbonate, glucose, fructose, galactose, mannose, and xylose, derivative; sugar-alcohol; etc. can be used. These water soluble organic solvents may be used independently, or may mix two or more sorts.

[0029]In said each color ink and the ink of black, as for a drainage system solvent, it is preferred to contain 80 to 98% of the weight, and it is more preferred to contain 85 to 97% of the weight. As for a drainage system solvent, it is preferred to contain a water soluble organic solvent five to 40% of the weight, and it is more preferred to contain ten to 30% of the weight.

[0030]The color ink of each of said color and the ink of black may contain other additive agents by request. For example, a dispersing agent can be added in order to raise the dispersibility in the inside of the drainage system solvent of said paints. As a dispersing agent, a surface-active agent and water soluble resin are mentioned. Especially, it is preferred to use water soluble resin. As said water soluble resin, the polymer used conventionally (\*\*) can be used as a dispersing agent. Especially, the copolymer of the monomer which has at least one sort of alpha and beta-ethylenic unsaturation groups which constitute a hydrophilic part, and the monomer which has at least one sort of alpha and beta-ethylenic unsaturation groups which constitute a hydrophobic section is preferred. The homopolymer of alpha which has a hydrophilic group, and the monomer which has a beta-ethylenic unsaturation group can also be used.

[0031]said monomer from which the polymer which can be used as a dispersing agent constitutes a hydrophilic part — 40–80-mol % — containing is preferred. said monomer which constitutes a hydrophobic section — 20–60-mol % — containing is preferred. If the percentage of said monomer which constitutes a hydrophilic part increases more than said range, the solubility over the aqueous medium of a dispersing agent may fall, and it may be inferior to stability. On the other hand, if the percentage of the monomer which constitutes the hydrophobic section increases more than said range, the water solubility of a dispersing agent may become high too much, and a water resisting property may get worse, or image concentration may fall.

[0032]as said monomer which constitutes a hydrophilic part, the monomer etc. which have a carboxyl group, a sulfonic group, a hydroxyl group, a polyoxyethylene, etc. can be used — desirable — a carboxyl group and a sulfonic group content monomer — for example, Acrylic acid, methacrylic acid, crotonic acid, itaconic acid, itaconic acid monoester, maleic acid, maleic acid monoester, fumaric acid, fumaric acid monoester, vinylsulfonic acid, styrene sulfonic acid, sulfonation vinylnaphthalene, etc. are used. Especially, a carboxyl group content monomer is preferred and acrylic acid, methacrylic acid, maleic acid, crotonic acid, itaconic acid, itaconic acid monoester, maleic acid, maleic acid monoester, fumaric acid, and fumaric acid monoester are preferred. As said monomer which constitutes a hydrophobic section, styrene, alpha-methylstyrene, Styrene derivatives, such as vinyltoluene, vinylnaphthalene, a vinyl naphthalene derivative, acrylic acid alkyl ester, methacrylic acid alkyl ester, crotonic acid alkyl ester, itaconic acid dialkyl ester, and maleic acid dialkyl ester are preferred. At least one sort chosen from acrylic acid, methacrylic acid, and maleic acid (anhydrous) as a dispersing agent as said monomer which constitutes a hydrophilic part. At least one sort chosen from styrene, the alkyl of acrylic acid (meta), aryl, or alkyl aryl ester of especially copolymers are preferred as a monomer which has an alpha and beta-ethylenic unsaturation group which constitutes a hydrophobic section.

[0033]As a polymerization initiator used in said monomer copolymerization or when it



homopolymerizes, various kinds of polymerization initiators can be used and the newly produced thing besides a publicly known thing may be used. Especially, said monomer is copolymerized or polymerized under existence of the polymerization initiator which has a hydrophilic functional group, and \*\* is preferred. As said polymerization initiator, the polymerization initiator which has hydrophilic functional groups, such as a carboxyl group, a hydroxyl group, a sulfonic group, and a sulfuric acid group, is preferred, and especially a carboxyl group is preferred especially. As said polymerization initiator, for example, azobisisobutyronitrile, azobis 2,4-dimethylvaleronitrile, Azobis cyclohexanecarbonitrile, azobisiso methyl butyrate, An azobis isobutylamine hydrochloride, 4, and 4'-azobis 4-cyanopentanol, Azo initiators, such as a 4 and 4'-azobis 4-cyanovaleric acid, benzoyl peroxide, Peroxide system initiators, such as hyperoxidation di-*t*-butyl, potassium persulfate, and ammonium persulfate, are mentioned, and a 4 and 4'-azobis 4-cyanovaleric acid, potassium persulfate, and ammonium persulfate are especially preferred.

[0034]When using water soluble resin as a dispersing agent, as for the weight average molecular weight (value measured with gel permeation chromatography method), it is preferred that it is 3000-15000, and it is more preferred that it is 4000-7000. If a molecular weight is too low, is inferior to dispersion stability in weight average molecular weight by less than 3000 and it exceeds 15000, the viscosity of ink may become high and the dischargeability of ink may get worse, the weight average molecular weight  $M_w$  of water soluble resin and the ratio of number average molecular weight  $M_n$  — as for  $M_w/M_n$ , it is preferred that it is 1-2.5, and it is more preferred that it is 1-2.2. If said ratio exceeds 2.5, viscosity may rise or distribution may become unstable. Adjustment of the molecular weight of water soluble resin can be performed by using together the method by polymerization conditions and this method, and chain transfer agents, such as concentration adjustment of selection of the solvent at the time of a polymerization, setting out of polymerization temperature, a monomer, and an initiator, for example.

[0035]When using said polymer or said copolymer as a dispersing agent, as for the acid value, it is preferred that it is 200 - 500 mgKOH/g, it is more preferred that it is 250 - 450 mgKOH/g, and it is still more preferred that it is 300 - 400 mgKOH/g. If solubility [ as opposed to / that acid value is less than 200 mgKOH/g / an aqueous medium ] falls, it is inferior to stability and acid value exceeds 500 mgKOH/g, water solubility may be too high, and a water resisting property may get worse, or image concentration may fall. It is preferred to use what neutralized said polymer which has the acid value of said range, or said copolymer not less than 50% as a dispersing agent. It is preferred that the alkali which can perform neutralization using various kinds of alkalis, and contains at least one sort of hydroxide of an alkaline metal especially neutralizes. As hydroxide of said alkaline metal, NaOH, KOH, and LiOH are mentioned and NaOH is preferred especially.

[0036]The color ink of each of said color and the ink of black may be made to contain a surface-active agent. When a surface-active agent is made to contain, it is desirable in respect of the drying property of a picture, or the stability of printing. As a surface-active agent, various kinds of anionic surface-active agents, a nonionic surface-active agent, a cationic surface-active agent, an ampholytic surface active agent, etc. are mentioned. Especially, an anionic surface-active agent and a nonionic surface-active agent are preferred. As an anionic surface-active agent, alkylbenzene sulfonates, an alkylphenyl sulfonate, Alkyl naphthalenesulfonate, higher fatty acid salt, the sulfuric ester salt of higher-fatty-acid ester, The sulfuric ester salt and the sulfonate of the sulfonate of higher-fatty-acid ester, and higher alcohol ether, High-class alkyl sulfosuccinate, polyoxyethylene alkyl ether carboxylate, polyoxyethylene-alkyl-ether sulfate, an alkyl-phosphoric-acid salt, a polyoxyethylene-alkyl-ether phosphate, etc. can be used. Especially, a dodecylbenzenesulfonic acid salt, an isopropyl naphthalene sulfonate, a monobutyl phenylphenol monosulfonate, a monobutyl biphenyl sulfonate, a monobutyl biphenyl sulfonate, dibutylphenylphenol disulfon acid chloride, etc. are preferred.

[0037]As a nonionic surface-active agent, polyoxyethylene alkyl ether, Polyoxyethylene alkyl phenyl ether, polyoxyethylene fatty acid ester, A sorbitan fatty acid ester, polyoxyethylene sorbitan fatty acid ester, Polyoxyethylene sorbitol fatty acid ester, a glycerine fatty acid ester, Polyoxyethylene glycerine fatty acid ester, polyglyceryl fatty acid ester, Sucrose fatty acid ester, polyoxyethylene alkylamine, polyoxyethylene fatty acid amide, alkyl alkanol amide, polyethylene-

glycol polypropylene-glycol block copolymer, etc. can be used. Polyoxyethylene nonylphenyl ether, polyoxyethylene octylphenyl ether especially, Polyoxyethylene dodecylphenyl ether, polyoxyethylene alkyl ether, Polyoxyethylene fatty acid ester, a sorbitan fatty acid ester, polyoxyethylene sorbitan fatty acid ester, fatty acid ARUKI roll amide, and polyethylene-glycol polypropylene-glycol block copolymer are preferred.

[0038]In addition, silicone series surface-active agents, such as a polysiloxane oxyethylene addition; Perfluoroalkyl carboxylate, Fluorochemical surfactants, such as a perfluoroalkyl sulfonate and oxyethylene perfluoro alkyl ether; biosurfactant [ such as SUPIKURISUPORU acid, rhamnolipid, lysolecithin. ]; etc. can be used. These surface-active agents may be used alone, or they may be used, mixing. As for HLB of a surface-active agent, when solution stability etc. are taken into consideration, it is preferred that it is 7-20. As for a surface-active agent, it is preferred to contain 0.001 to 5% of the weight to the full weight of ink, and it is more preferred to contain 0.01 to 3% of the weight.

[0039]In the color ink of each of said color, and the ink of black, the compound expressed with a following general formula (2) may be added.

General formula (2)

R expresses alkyl with 4-8 carbon atoms, the alkenyl, alkynyl, phenyl, alkylphenyl, alkenyl phenyl, and the functional group chosen from a cycloalkyl group among said  $R-O-X_nH$  general formula

(2). X expresses oxyethylene or an oxypropylene group. n expresses the integer of 1-4. Since it is effective in raising the drying property of a picture when the compound expressed with said general formula (2) is added, it is desirable.

[0040]As a compound expressed with said general formula (2), Ethylene glycol monobutyl ether, diethylene-glycol monobutyl ether, Propylene glycol monobutyl ether, diethylene-glycol monohexyl ether, Dipropylene glycol monobutyl ether, triethylene glycol monobutyl ether, Triethylene glycol monohexyl ether, diethylene-glycol monocyclohexyl ether, triethylene glycol monophenyl ethyl ether, dioxy propyleneoxy ECHIREMMONOPENCHIRU ether, etc. are mentioned. Especially, diethylene-glycol monobutyl ether is preferred.

[0041]As for the compound expressed with said general formula (2), it is preferred to contain one to 20% of the weight to the full weight of ink, and it is more preferred to contain one to 10% of the weight. If content exceeds 20 % of the weight, the regurgitation may become unstable while a blot gets worse. On the other hand, the addition effect becomes it difficult to get that it is less than 1 % of the weight.

[0042]Urea and a urea derivative may be added in the color ink of each of said color, and the ink of black. If urea and a urea derivative are added, since blinding of a head can be prevented more, it is desirable. As the urea which may be added by said ink, and a urea derivative, urea, 1,1-dimethylurea, 1,3-dimethylurea, 1, and 1-diethylurea, 1, and 3-diethylurea etc. are mentioned. Especially, urea is preferred. As for urea and a urea derivative, it is preferred to contain one to 10% of the weight to the full weight of ink, and it is more preferred to contain three to 8% of the weight. The preventive effect of the head blinding by content being less than 1 % of the weight is low, if it exceeds 10 % of the weight, a picture blot will increase, and there is a tendency for concentration to fall.

[0043]In the color ink of each of said color, and the ink of black, in order to adjust pH, a pH adjuster may be added. As a pH adjuster, chloride, sulfuric acid, nitric acid, acetic acid, citrate, oxalic acid, Acid, such as malonic acid, boric acid, phosphoric acid, phosphorous acid, and lactic acid, and a potassium hydrate, Sodium hydroxide, lithium hydroxide, ammonium hydroxide, triethanolamine, Buffers for pH, such as bases, such as diethanolamine, ethanolamine, 2-amino-2-methyl-1-propanol, and ammonia, and an phosphate, an oxalate, amine salt, and a good buffer, can be used. For characteristic control, in addition, polyethyleneimine, polyamine, a poly N vinylacetamide, Polyvinyl alcohol, a polyvinyl pyrrolidone, a polyethylene glycol, Cellulosics, such as ethyl cellulose and carboxymethyl cellulose, Polysaccharide and its derivative, other water-soluble polymer, an acrylic polymer emulsion, Crosslinked polymer, such as polymer emulsions, such as a polyurethane system emulsion, a poly N vinylacetamide which constructed the bridge, and acrylic polymer, cyclodextrin, large cyclic amines, a dendrimer, and crown ether can be used.

In addition, water soluble dye, a disperse dye, an oil color, etc. can be added if needed to an antioxidant, an antifungal agent, a viscosity controlling agent, a conducting agent, an ultraviolet ray absorbent, and a chelating agent pan.

[0044]As for the color ink of each color and the ink of black which constitute the color ink set of this invention, it is preferred to be prepared so that it may have the following property value in respect of the ink-jet-recording characteristic. As for the surface tension of the color ink of each of said color, and the ink of black, it is preferred that they are 40 or less mN/m, and it is more preferred that it is 25 – 38 mN/m. If the surface tension of ink exceeds 40 mN/m, the drying time of ink may become long and inconvenience may arise on image recording. As for the viscosity of the color ink of each of said color, and the ink of black, it is preferred that it is 1.5 – 5.0 mPa·s, and it is more preferred that it is 1.5 – 3.5 mPa·s. The preservation stability of ink falls that viscosity is less than 1.5 mPa·s. On the other hand, if viscosity exceeds 10 mPa·s, discharging force will decline and it will be easy to produce the problem of being hard to recover when a head is got clogged. Although the conductivity of ink differs in the desirable range with the substance added by ink, it is generally preferred that it is 0.05 – 0.4 S/m, and it is more preferred that it is 0.07 – 0.3 S/m. If conductivity exceeds 0.4 S/m, the preservation stability of ink will fall easily. As for pH of the color ink of each of said color, and the ink of black, it is preferred that it is 6.0–11.0, and it is more preferred that it is 7.5–9.0. A head is easily got clogged as pH is less than 6.0, and on the other hand, if 11.0 is exceeded, about a head configuration member, it will corrode, or will be easy to dissolve and will become.

[0045]As for the color ink of each of said color, and the ink of black, being prepared is preferred so that the drying time on recorded media (for example, paper) may be 5 or less seconds. If drying time exceeds 5 seconds, it may be easy to generate an irregular blot and the blot between colors, and if a paper laps with a printing face, ink may move to the rear face of a paper, and fault may arise. The drying time of said ink can be adjusted to said range by replacing various presentations of ink with. For example, when drying time is long, drying time can be shortened by increasing the quantity of the addition of the surface-active agent contained in ink, and the compound expressed with said general formula (2). Using each of the color ink of each of said color, and the ink of black, drying time here records a solid picture with an ink jet device, and means time even if it piles [ print end ] up paper on the recorded solid picture, until a picture is no longer transferred.

[0046]The color ink of each of said color and the ink of black are producible by the following methods, for example. the compound expressed with said general formula (1) — \*\* — in the drainage system solvent included in fixed quantity, the paints of the specified quantity are added and it distributes after churning using a dispersion machine enough. As a dispersion machine, various kinds of agitating equipment and dispersion devices can be used. For example, a colloid mill, a flow jet mill, a slasher mill, a high speed DISU parser, A ball mill, attritor, a sand mill, a Sand grinder, an ultra fine mill, The Eiger motor mill, a die no mill, a pearl mill, an agitator mill, a COBOL mill, 3 rolls, 2 rolls, EKUSUTO Lueder, a kneader, a Micro fluidizer, a laboratory homogenizer, an ultrasonic homogenizer, a high voltage homogenizer, etc. are mentioned. These may be used independently, or they may be used in combination. When dispersion media (balls, such as glass, ceramics, and metal, or a bead), such as an ultrasonic homogenizer and a high voltage homogenizer, use an unnecessary dispersion machine, especially by wear with dispersion media and a dispersion cup. Since inorganic impurities can be prevented from mixing in large quantities into pigment dispersion liquid or ink, it is desirable. As a dispersion machine, when using an ultrasonic homogenizer, it is preferred to distribute, after defoaming/deaerator of vacuum suction, warming, and marketing perform defoaming and deaeration. When using the dispersion machine which uses dispersion media, after distributing paints, it is preferred to carry out the process of removing the mixed inorganic impurities.

[0047]After distributing paints to a drainage system solvent using said dispersion machine, it is preferred to remove a coarse particle by centrifugal separation etc. Then, by request, a water soluble organic solvent, an additive agent, etc. can be added, agitation mixing can be carried out further, it can filter after that, and ink can be prepared. In a drainage system solvent, with the compound expressed with a general formula (1), a water soluble organic solvent and an additive

agent are added by request, after carrying out stirring mixing, paints may be added, it may distribute using said dispersion machine, and ink may be prepared. It is [ after preparing ink also in this case ] preferred that centrifugal separation, filtration, etc. remove a coarse particle. The high concentration dispersion liquid of paints are prepared, this may be diluted and ink may be prepared.

[0048]The color ink set of this invention can record a full color picture by becoming a drop, breathing out and reaching the position of recorded media by being stored in an ink-jet recording device and supplying energy according to a picture signal. Especially the color ink set of this invention is suitable for using it for the ink jet recording method of a heat inkjet method. A heat inkjet method is a method which heats ink, forms air bubbles, makes the drop of ink fly from a nozzle to the position of recorded media using the pressure produced by growing up these air bubbles, and forms a picture. When the conventional water-based ink (ink using paints as a color material) was used, there was a problem in respect of printing stability that it is easy to generate blinding of a nozzle etc., but problems, such as blinding of a nozzle, are reduced in the color ink set of this invention. It is hard to generate the blot between colors, etc., and the full color image excellent in the color enhancement of two next colors can be formed.

[0049]As for the color ink set of this invention, it is preferred that even the inside of a heat inkjet method is especially used for the ink jet recording method of the method which makes thermal energy act on each ink by two or more pulse applying. When the color ink set of this invention is used, about the reason the method by said two or more pulse applying is preferred, it is guessed as follows. If each ink is supplied with thermal energy by two or more pulse applying, the drop of one ink can be formed stably and the temperature change of the ink produced when making a drop fly rather than supplying the thermal energy by single pulse applying will become loose. As a result, it becomes easier to maintain the interaction of the compound expressed with said general formula (1), and the paints particles currently distributed in ink. Therefore, while being able to control that the dispersibility of the paints in ink destabilizes, the mobility of the excessive osmosis of the ink to recorded media with the compound expressed with said general formula (1) and the paints particles on recorded media can be decreased. As a result, the blot produced between the colors of a picture can be reduced more, paints can be further prevented from condensing unevenly on recorded media, and the color enhancement of two next colors by two or more sorts of color ink is conjectured to improve more.

[0050]If discharge quantity is prepared so that the weight of the ink of per one drop (1 drops) made to breathe out may be set to 50 or less ng when forming a picture using the color ink set of this invention, since a higher-definition picture can be formed, it is desirable. As for especially the weight of the ink per 1 drops, it is more preferred that they are 25 or less ng, and it is still more preferred that it is 1 - 15ng. The color ink set of this invention can form a high-definition picture at high concentration by carrying out the regurgitation of the color ink of each color, and the ink of black with the droplet quantity of said range, without spoiling the drying property which each ink has.

[0051]The ink cartridge provided with the recording head is filled up with the color ink of each color and the ink of BURRAKU which constitute the color ink set of this invention, for example. The cartridge holder inside an ink-jet recording device is equipped with this cartridge. Each ink with which the inside of a cartridge was filled up forms a picture by being heated according to the picture signal inputted, becoming a drop from a head, breathing out, and reaching the position of recorded media.

[0052]An example of a recording head used for the ink jet recording method of a heat inkjet method is shown in drawing 1. It is the sectional view where drawing 1 (B) met the front view, drawing 1 (C) met the top view, and drawing 1 (A) met the dotted line ab of drawing 1 (B) and (C). In drawing 1, the direction of arrow A shows a height direction, the direction of arrow B shows a depth direction, and the direction of arrow C shows the length direction, respectively. The recording head 10 is provided with the main part 12 of the rectangular parallelepiped shape formed with silicon. It is parallel to a height direction (the direction of arrow A), and the 1st channel 14 attained from the upper surface 12A to the approximately center of the height direction of the main part 12 is formed in this main part 12. It is parallel to a depth direction (the

direction of arrow B), and the notch 12C of the rectangular parallelepiped shape which reaches from the transverse plane 12B to this side of the 1st circulation way 14 is formed in the main part 12. It is parallel to a depth direction (the direction of arrow B), and the communicating path 16 for opening the notch 12C and the 1st channel 14 for free passage is formed in the depth side of the notch 12C.

[0053] It is parallel to a depth direction (the direction of arrow B), and the 2nd channel 18 is formed in the main part 12 at the position which follows the notch 12C. The front shape of this 2nd channel 18 serves as a triangle, and the length of the depth direction of the 2nd channel 18 is formed for a long time a little rather than the length of the depth direction of the notch 12C. It is supposed that it is parallel to a height direction (the direction of arrow A), and the communicating path 20 where the transverse plane 12C of the transverse-plane 12C side of the communicating path 16 and the 2nd channel 18 opens an opposite hand for free passage is formed in the main part 12. The insertion part 22 of the rectangular parallelepiped shape formed by polyimide resin is inserted in the notch 12C, and it is being fixed to it with the epoxy resin. It is a lower part of the 2nd channel 18, and the notch 22A of rectangular parallelepiped shape is formed in the position of the approximately center part of the depth direction of the insertion part 22, and the heating element 24 as a heating method connected to the controller which is not illustrated is arranged in the notch 22A at this insertion part 22.

[0054] In the recording head 10, the 1st channel 14, the communicating paths 16 and 20, and the 2nd channel 18 form the ink passage, and the transverse-plane 12B side of the 2nd channel 18 serves as the delivery 26. And it is heated by the heating element 24 arranged down the 2nd channel 18, an ink drop is formed by this, and the ink which flows through an ink passage is breathed out from the delivery 26. Heating of the heating element 24 can be performed by impressing two or more pulses according to a picture signal. When not recording for the prevention from blinding of a nozzle, preliminary discharge of the ink drop may be carried out.

[0055] That the color ink set of this invention is applicable to the usual heat ink-jet recording device, of course, The recorder carrying the heater for assisting fixing to the paper of ink, etc. and an intermediate transfer mechanism can be carried, and it can apply also to the recorder provided with a means to transfer to recorded media, such as paper, after printing ink to an intermediate.

[0056] Getting mixed up although a picture is formed using the color ink set of this invention — a recorded-media top — the picture — or the process which makes the aqueous liquid containing a fixing agent breathe out the whole surface on recorded media may be carried out. Said process is [ the back ] recordable in order of simultaneous either or two or more combination, before each ink which constitutes the color ink set of this invention reaches on recorded media. Thus, since the picture which consists the fluid containing a fixing agent of ink all of the surfaces of recorded media or by making it breathe out in part can be stably established on recorded media, it is desirable.

[0057] As said fixing agent, various kinds of water-soluble polymers and polymer emulsions are mentioned, and acrylic polymer, polyester, polyvinyl alcohol, a polyvinyl pyrrolidone, polyurethane, etc. are preferred especially. When the paints contained in each ink have a hydrophilic functional group, it is preferred to use the polymer which has a functional group combined with this hydrophilic functional group as a fixing agent, and it is still more preferred that it is polymer which has a cationic group. The monomer which has a cationic functional group as polymer which has a cationic group. For example, N and N-dimethylaminoethyl methacrylate, N, and N-dimethylamino ethyl acrylate, The copolymer or homopolymer which contains N,N-dimethylamino meta-acrylamide, N,N-dimethylamino acrylamide, vinylpyridine, vinyl pyrrolidone, etc. at least, polyethyleneimine, polyamine and polyamide, etc. are preferred. As for a fixing agent, it is preferred to contain the inorganic multivalent cation. As for the aqueous liquid containing said fixing agent, it is preferred to contain the surface-active agent, and it is preferred that surface tension is 20 – 39 mN/m, and viscosity is 1.5 – 5 mPa·s in respect of the drying property of a picture.

[0058] The aqueous liquid which contains water dispersibility crosslinked polymer, a surface-active agent, etc. besides the aqueous liquid containing said fixing agent may be applied to

recorded media. It is also effective to use the recorded media (for example, processing paper) which contain the above-mentioned fixing agent ingredient beforehand, and it is desirable.

[0059]

[Example] This invention is not limited by the following examples, although an example is given and this invention is explained still in detail hereafter.

After diluting preparation] "CAB-O-JET300" (made by Cabot Corp.) of [pigment dispersion liquid 1 with water to 10 % of the weight of pigment concentration, at-long-intervals heart processing was carried out by 8000rpm for 30 minutes, and pigment dispersion liquid was obtained. A part for the weight of paints was computed by having carried out the dry rise of this pigment dispersion liquid, pure water was added so that pigment concentration might be 8% of the weight, and the pigment dispersion liquid 1 was prepared.

After diluting preparation] "Microjet Black CW-1" (made by an Orient chemical industry company) of [pigment dispersion liquid 2 with water to 10 % of the weight of pigment concentration, at-long-intervals heart processing was carried out by 8000rpm for 30 minutes, and pigment dispersion liquid was obtained. A part for the weight of paints was computed by having carried out the dry rise of this pigment dispersion liquid, pure water was added so that pigment concentration might be 8% of the weight, and the pigment dispersion liquid 2 was prepared.

[0060]

[Preparation of the pigment dispersion liquid 3]

Styrene / methacrylic acid copolymer 17.4 weight section (50/50 mol of copolymerization ratios, weight average molecular weight 7500)

NaOH 4 weight section (it neutralizes 95% to acid value)

The pure water 78.6 weight-section above-mentioned ingredient was heated and stirred at about 50 \*\*, it filtered with the pore size 1micrometer membrane filter after the dissolution, and dispersing agent solution was obtained. Next, in addition, it processed for 30 minutes with the ultrasonic homogenizer (output 300W) after churning for 30 minutes, having added pure water 190 weight section and agitating carbon black ("Monarch 880", Cabot Corp. make) 30 weight section after stirring to this dispersing agent solution 30 weight section. Pigment dispersion liquid was obtained by carrying out at-long-intervals separation of the pure water at 8000 rpm after 50 weight-section \*\*\*\*\* for 30 minutes. A part for the weight of paints was computed by having carried out the dry rise of this pigment dispersion liquid, pure water was added so that pigment concentration might be 8% of the weight, and the pigment dispersion liquid 3 was obtained.

[0061]

[Preparation of the pigment dispersion liquid 4]

Styrene / acrylic acid copolymer 8.7 weight section (40/60 mol of copolymerization ratios, weight average molecular weight 8500)

NaOH 2.1 weight section (it neutralizes 95% to acid value)

The pure water 89.2 weight-section aforementioned ingredient was heated at about 50 \*\*, it filtered with the pore size 1micrometer membrane filter after stirring and the dissolution, and dispersing agent solution was obtained. In addition, it processed for 30 minutes with the ultrasonic homogenizer (output 300W) after churning for 30 minutes, having added pure water 190 weight section and agitating cyanogen paints (C. I.Pigment Blue 15:3) 30 weight section after stirring to this dispersing agent solution 30 weight section. Pigment dispersion liquid was obtained by carrying out at-long-intervals separation of the pure water at 8000 rpm after 50 weight-section \*\*\*\*\* for 30 minutes. A part for the weight of paints was computed by having carried out the dry rise of this pigment dispersion liquid, pure water was added so that pigment concentration might be 8% of the weight, and the pigment dispersion liquid 4 was obtained.

[0062][Preparation of the pigment dispersion liquid 5] In preparation of said pigment dispersion liquid 4, the pigment dispersion liquid 5 was obtained like preparation of the pigment dispersion liquid 4 except having replaced the used cyanogen paints with the magenta pigment (C. I.Pigment Red 122).

[Preparation of the pigment dispersion liquid 6] In preparation of said pigment dispersion liquid 4, the pigment dispersion liquid 6 was obtained like preparation of the pigment dispersion liquid 4

except having replaced the used cyanogen paints with the yellow pigment (C. IPigment Yellow 55).

[0063][Preparation of the pigment dispersion liquid 7] In preparation of said pigment dispersion liquid 4, the pigment dispersion liquid 7 was obtained like preparation of the pigment dispersion liquid 4 except having changed the dispersion time by an ultrasonic homogenizer in 10 minutes, and having changed the processing condition of centrifugal separation in 20 minutes at 5000 rpm further.

[Preparation of the pigment dispersion liquid 8] In preparation of said pigment dispersion liquid 5, the pigment dispersion liquid 8 was obtained like preparation of the pigment dispersion liquid 5 except having changed the dispersion time by an ultrasonic homogenizer in 10 minutes, and having changed the processing condition of centrifugal separation in 20 minutes at 5000 rpm.

[Preparation of the pigment dispersion liquid 9] In preparation of said pigment dispersion liquid 6, the pigment dispersion liquid 9 was obtained like preparation of the pigment dispersion liquid 6 except having changed the dispersion time by an ultrasonic homogenizer in 10 minutes, and having changed the processing condition of centrifugal separation in 20 minutes at 5000 rpm.

[0064]

[Preparation of the black ink 1]

Said pigment dispersion liquid 1 62.5 weight sections Diethylene-glycol 20 weight section Urea 6 weight section "SAFI Norian 465" One weight section (compound;m+n=10 expressed with said general formula (1))

The pure water 10.5 weight-section aforementioned ingredient was filtered after an agitation mix and with a pore size 2micrometer membrane filter, and the black ink 1 was obtained.

[0065]

[Preparation of the black ink 2]

Said pigment dispersion liquid 2 62.5 weight-section diethylene-glycol 20 weight section Diethylene-glycol monobutyl ether 4.5 weight section Urea 6 weight section "SAFI Norian 104" 0.2 weight section (compound;m+n=0 expressed with said general formula (1))

The pure water 6.8 weight-section above-mentioned ingredient was filtered after an agitation mix and with a pore size 2micrometer membrane filter, and the black ink 2 was obtained.

[0066]

[Preparation of the black ink 3]

Said pigment dispersion liquid 3 62.5 weight sections Diethylene-glycol 15 weight section Isopropyl alcohol 3 weight section Urea 6 weight section "SAFI Norian 465" 0.1 weight section (compound;m+n=10 expressed with said general formula (1))

The pure water 13.4 weight-section aforementioned ingredient was filtered after an agitation mix and with a pore size 2micrometer membrane filter, and the black ink 3 was obtained.

[0067]

[Preparation of the black ink 4]

Said pigment dispersion liquid 2 62.5 weight sections Diethylene-glycol 20 weight section Urea 6 weight section "SAFI Norian 485" Three weight sections (compound;m+n=30 expressed with said general formula (1))

The pure water 8.5 weight-section aforementioned ingredient was filtered after an agitation mix and with a pore size 2micrometer membrane filter, and the black ink 4 was obtained.

[0068]

[Preparation of the cyan ink 1]

Said pigment dispersion liquid 4 37.5 weight sections Diethylene-glycol 20 weight section Urea 6 weight section "SAFI Norian 465" One weight section (compound;m+n=10 expressed with said general formula (1))

The pure water 35.5 weight-section aforementioned ingredient was filtered after an agitation mix and with a pore size 2micrometer membrane filter, and the cyan ink 1 was obtained.

[0069][Preparation of the magenta ink 1] In preparation of said cyan ink 1, the magenta ink 1 was obtained like preparation of the cyan ink 1 except having replaced said pigment dispersion liquid 4 with said pigment dispersion liquid 5.

[Preparation of the yellow ink 1] In preparation of said cyan ink 1, the yellow ink 1 was obtained

like preparation of the cyan ink 1 except having replaced said pigment dispersion liquid 4 with said pigment dispersion liquid 6.

[0070]

[Preparation of the cyan ink 2]

Said pigment dispersion liquid 4 31.3 weight sections Diethylene-glycol 20 weight section Urea 6 weight section "SAFI Norian 465" One weight section (compound;  $m+n=10$  expressed with said general formula (1))

"SAFI Norian 485" 1.5 weight sections (compound;  $m+n=30$  expressed with said general formula (1))

The pure water 40.2 weight-section aforementioned ingredient was filtered after an agitation mix and with a pore size 2micrometer membrane filter, and the cyan ink 2 was obtained.

[0071][Preparation of the magenta ink 2] In preparation of said cyan ink 2, the magenta ink 2 as well as the cyan ink 2 was obtained except having replaced said pigment dispersion liquid 4 with said pigment dispersion liquid 5.

[Preparation of the yellow ink 2] In preparation of said cyan ink 2, the yellow ink 2 as well as the cyan ink 2 was obtained except having replaced said pigment dispersion liquid 4 with said pigment dispersion liquid 6.

[0072]

[Preparation of the cyan ink 3]

Said pigment dispersion liquid 4 462.5 weight sections Diethylene-glycol 20 weight section Urea 6 weight section The pure water 11.5 weight-section aforementioned ingredient was filtered after an agitation mix and with a pore size 2micrometer membrane filter, and the cyan ink 3 was obtained.

[0073][Preparation of the magenta ink 3] In preparation of said cyan ink 3, the magenta ink 3 as well as the cyan ink 3 was obtained except having replaced said pigment dispersion liquid 4 with said pigment dispersion liquid 5.

[Preparation of the yellow ink 3] In preparation of said cyan ink 3, the yellow ink 3 as well as the cyan ink 3 was obtained except having replaced said pigment dispersion liquid 4 with said pigment dispersion liquid 6.

[0074][Preparation of the cyan ink 4] In preparation of said cyan ink 1, the cyan ink 4 as well as the cyan ink 1 was obtained except having replaced said pigment dispersion liquid 4 with said pigment dispersion liquid 7.

[Preparation of the magenta ink 4] In preparation of said cyan ink 1, the magenta ink 4 as well as the cyan ink 1 was obtained except having replaced said pigment dispersion liquid 4 with said pigment dispersion liquid 8.

[Preparation of the yellow ink 4] In preparation of said cyan ink 1, the yellow ink 4 as well as the cyan ink 1 was obtained except having replaced said pigment dispersion liquid 4 with said pigment dispersion liquid 9.

[0075] Various physical properties were measured as follows about each color ink and the black ink of cyanogen, magenta, and yellow which were obtained.

(1) In the environment of the ink surface tension of 23 \*\*, and 55%RH, it measured using the Wilhelmi molding surface tension gauge.

(2) Ink viscosity "LEO mat 115" (product made from Contraves) was used as a measuring device. Each obtained ink was put into the measuring vessel, said measuring device was equipped, and it measured by the temperature of 23 \*\*, and 1400 s of shear-rates  $s^{-1}$ .

(3) It measured at the temperature of 23 \*\* using ink conductivity conductivity meter AOL-40-3302 (made by DKK).

(4) In environment with an ink pH temperature of 23 \*\*, it measured using the glass pH electrode.

(5) Using micro track UPA grading analysis meter 9340 (Leeds & Northrup shrine make), the particle diameter of the number-average-particle-diameter particulate material was measured without diluting ink. As a parameter inputted at the time of measurement, the viscosity of ink under test was used for viscosity, and the density of paints was used for the density of a



particulate material.

(6) It measured by the above-mentioned method, using particle number Accusizer<sup>TM</sup>770 OpticalParticle Sizer (made by Particle Sizing Systems) of 0.5 or more micrometers as a measuring device.

(1) The measurement result of - (6) is shown in the following table 1.

[0076]

[Table 1]

	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	顔料の数平均 粒子径(nm)	インク表面張力 (mN/m)	インク粘度 (mPa-s)	インク導電率 (S/m)	インクpH	0.5μm以上 の粒子数 (×10 <sup>10</sup> )
ブラックインク1	—	0.2	27	30	2.5	0.03	8.2	4.1
ブラックインク2	—	0.04	22	35	2.9	0.07	7.1	3.0
ブラックインク3	—	0.02	28	48	2.7	0.08	9.3	5.7
ブラックインク4	—	0.6	22	39	2.9	0.06	7.2	2.9
シアンインク1	0.33	—	39	32	2.1	0.02	8.4	6.8
シアンインク2	1.0	—	38	30	2.1	0.02	8.4	5.9
シアンインク3	—	—	38	48	2.0	0.03	8.3	6.0
シアンインク4	1.0	—	54	48	2.1	0.03	8.3	10.2
マゼンタインク1	0.33	—	18	33	2.3	0.04	8.6	3.1
マゼンタインク2	1.0	—	19	29	2.1	0.05	8.5	2.9
マゼンタインク3	—	—	18	49	2.1	0.05	8.6	3.5
マゼンタインク4	1.0	—	55	49	2.0	0.04	8.6	9.8
イエローインク1	0.33	—	20	32	2.2	0.03	8.6	5.5
イエローインク2	1.0	—	21	30	2.0	0.04	8.5	5.1
イエローインク3	—	—	20	48	2.0	0.04	8.5	5.3

[0077]next, the ink jet printer 1 of the specification which prepares the color ink set which consists of various combination shown in the following table 2 using said obtained ink, and is shown below and the ink jet printer 2 — one of ink cartridges was filled up and (7) - (10) was evaluated. An evaluation result is shown in the following table 3. The number of each column shows the number of each used ink, or the used number of an ink jet printer among the following table 2 (for example, in Example 1.). The picture was formed by the ink jet printer 1 using the color ink set of the black ink 1, the cyan ink 1, the magenta ink 1, and the yellow ink 1.

- Ink jet printer 1 heat inkjet method two or more pulse printing : droplet quantity 39ng of 2.75 microseconds of droplet quantity 39ng and ink jet printer 2 heat inkjet method single pulse printing: pulse width 1 drops of prepulse 0.75microsecond and main pulse 2.0microsecond1 drops

[0078]

[Table 2]

	ブラックインク	シアンインク	マゼンタインク	イエローインク	印字装置
実施例1	1	1	1	1	1
実施例2	2	1	1	1	1
実施例3	3	1	1	1	1
実施例4	1	2	2	2	1
実施例5	2	2	2	2	1
実施例6	3	2	2	2	1
実施例7	1	1	1	1	2
比較例1	1	3	3	3	1
比較例2	1	3	3	3	2
比較例3	2	4	4	4	2
比較例4	4	1	1	1	2

[0079](7) The total  $1 \times 10^8$  pulse was injected per one nozzle of a Kogation test head, change of the dot diameter on FX-L paper (made by Fuji Xerox) and dot impact position gap were investigated, and the following standards estimated.

(7-1) Dot diameter change O ... Dot diameter change was less than 5% to the first stage.

\*\* ... Dot diameter change was not less than 5% of less than 10% to the first stage.

x ... Dot diameter change was not less than 10% to the first stage.

(7-2) Position shift O ... The position shift was not accepted.

\*\* ... The position shift was a range permissible although it accepted a little.

x ... The position shift was remarkable.

[0080](8) To color blot FX-L paper (made by Fuji Xerox), the solid picture was printed so that black ink, yellow ink and cyan ink, yellow ink and magenta ink, and yellow ink might adjoin using the above-mentioned printer, and organic-functions evaluation was carried out about the blot of a color boundary part.

O ... The blot between colors was not accepted.

\*\* ... The blot between colors was a range permissible although it accepted a little.

x ... The blot between colors was remarkable.

[0081](9) To secondary color appraisal FX-L paper (made by Fuji Xerox), using the above-mentioned printer, yellow ink and cyan ink were respectively printed with 100% of image density, and the solid picture of green was formed. The secondary color image was similarly formed with magenta ink, yellow ink and magenta ink, and cyan ink. Organic-functions evaluation was visually carried out to these secondary color images.

O ... It colored in two uniform and good next colors.

\*\* ... It was a permissible range although coloring nonuniformity was accepted a little.

x ... It was uneven and coloring nonuniformity was remarkable.

[0082](10) A solid picture is printed in each ink to FX-L paper (made by Fuji Xerox) like the drying evaluation aforementioned printing test, Time until ink is no longer transferred by the paper to which the load of  $100 \text{ g/cm}^2$  was applied and which piled up another FX-L paper from the printing image, and was further piled up from the top was measured, and the following standards estimated.

O ... It was 5 or less seconds.

\*\* ... It exceeded 5 seconds and was less than 10 seconds.

x ... It was 10 seconds or more.

[0083]

[Table 3]

	(7)コグーションテスト		(8)色開淨み	(9)2次色評価	(10)乾燥性
	ドット径変動	位置ズレ			
実施例1	○	○	○	○	○
実施例2	○	○	○	○	○
実施例3	○	○	△	○	○
実施例4	○	○	○	○	○
実施例5	○	○	○	○	○
実施例6	○	○	○	○	○
実施例7	△	○	○	△	○
比較例1	○	×	×	×	×
比較例2	△	×	×	×	×
比較例3	△	△	△	×	○
比較例4	○	○	×	△	△

[0084]

[Effect of the Invention]According to this invention, also when it is used for a heat inkjet method, while there is no blot between colors, and excelling in coloring of two next colors and having sufficient printing stability, the color ink set for ink jet recording which also has sufficient ink-jet-recording characteristic can be provided. According to this invention, the method for recording image which can form a high definition full color image stably can be provided.

[Translation done.]

\* NOTICES \*

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.\*\*\* shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

---

DESCRIPTION OF DRAWINGS

---

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1]It is a schematic diagram of the recording head of the ink-jet recording device which may be used for the method for recording image of this invention.

[Description of Notations]

10 Recording head

12 Main part

14 The 1st channel

16 Communicating path

18 The 2nd channel

20 Communicating path

22 Insertion part

24 Heating element

26 Delivery

---

[Translation done.]

\* NOTICES \*

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

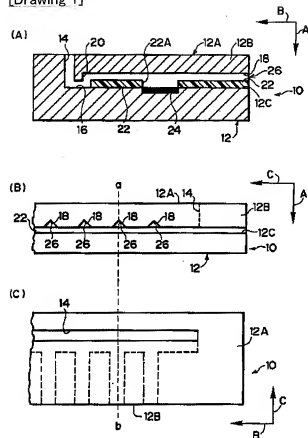
1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.\*\*\* shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

DRAWINGS

[Drawing 1]



[Translation done.]

【物件名】

刊行物 1

【添付書類】

16 08

刊行物 1

(10) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-49159

(P2001-49159A)

(43) 公開日 平成13年2月20日(2001.2.20)

(51) Int.Cl.	識別記号	F I	ナニト(参考)
C 0 9 D 11/00		C 0 9 D 11/00	2 C 0 5 6
B 4 1 J 2/00		B 4 1 J 5/00	2 H 0 8 6
B 4 1 M 5/00		B 4 1 J 3/04	1 0 1 Y 4 J 0 3 9

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 16 頁)

(21) 出願番号 特願平11-228717

(22) 出願日 平成11年8月12日(1999.8.12)

(71) 出願人 000005498

富士ゼロックス株式会社

東京都港区赤坂二丁目17番2号

(72) 発明者 鈴木 淳司

神奈川県足柄下郡市川1000番地 富士ゼロ

ックス株式会社内

(72) 発明者 山下 龍一

神奈川県足柄下郡市川1000番地 富士ゼロ

ックス株式会社内

(74) 代理人 16007949

弁理士 中島 裕 (外3名)

最終頁に続く

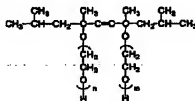
(54) 【発明の名称】 インクジェット記録用カラーインクセットおよびこれを用いた画像形成方法

(57) 【要約】

【課題】 異なる色間に滲みがなく2次色の発色に優れ、かつ十分な印字安定性を有するインクジェット記録用カラーインクセットを提供することである。

【解決手段】 3色以上のカラーの水性インクとブラックの水性インクとを備えたカラーインクセットにおいて、前記水性インクは、各々、顔料、水系溶媒、および下記一般式(1)で表される化合物を含有し、前記各色のカラーインクにおいて、前記顔料が前記水系溶媒中に数平均粒子径5.0nm以下で分散し、前記各色のカラーインクの各々に含まれる下記一般式(1)で表される化合物と顔料との重量比R<sub>1</sub>が0.1~1.7であり、前記ブラックのインクに含まれる下記一般式(1)で表される化合物と顔料との重量比R<sub>2</sub>が0.002~1であり、かつ、R<sub>1</sub>>R<sub>2</sub>を満たすことを特徴とするインクジェット記録用カラーインクセットである。

【化1】





(3)

特開2001-49159

3

4

如くの吐出量の低下および飛躍方向の不安定化の問題が発生し易くなる。特に、長期間印字を行うと、安定した印字が困難になる。

【0006】一方、特開平3-157464号公報には、顔料インクの被記録媒体への浸透性を向上させる目的で、アセチレングリコール系の界面活性剤が利用されている。また、特開平6-116522号公報には、顔料インクを用いた場合に生じるヘッドの目詰まりを防止することを目的として、前記界面活性剤が利用されている。しかし、前記公報には、カラーインクセットを用いてフルカラー画像を形成する場合に発生する、異なる色間の滲みや2次色の発色性についてはなら検閲されておらず、フルカラー画像用のインクとして用いた場合には不十分である。

【0007】

【課題を解決しようとする課題】本発明は黒インクジェット方式に使用した場合も、異なる色間に滲みなく2次色の発色に優れ、かつ十分な印字安定性を有するとともに、充分なインクジェット記録特性を有するインクジェット記録用カラーインクセットを提供することを目的とする。また、本発明は、高画質なフルカラー画像を安定的に形成し得る画像記録方法を提供することを目的とする。

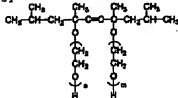
【0008】

【課題を解決するための手段】前記課題を解決するための手段は、以下の通りである。

<1> 少なくとも、シアン、マゼンタ、およびイエローの各色のカラーインクと、ブラックのインクを含む4色以上のインクを備えたインクジェット記録用カラーインクセットにおいて、前記各色のカラーインクおよびブラックのインクが、各々、顔料、水系溶媒、および前記一般式(1)で表される化合物を含有する水性インクであり、前記各色のカラーインクにおいて、前記顔料が前記水系溶媒中に数平均粒径50nm以下で分散しており、前記各色のカラーインクの各々に含まれる下記一般式(1)で表される化合物と顔料との重量比R<sub>1</sub>が0.1〜1.7であり、前記ブラックのインクに含まれる下記一般式(1)で表される化合物と顔料との重量比R<sub>2</sub>が0.002〜1であり、かつ、R<sub>1</sub>>R<sub>2</sub>を満たすことを特徴とするインクジェット記録用カラーインクセット。

【0009】一般式(1)

【化2】



前記一般式(1)中、mとnは1以上の自然数であり、 $0 \leq m+n \leq 50$ である。

【0010】<2> 各色のカラーインクの被記録媒体上における乾燥時間が5秒以下である<1>に記録のインクジェット記録用カラーインクセット。

<3> ブラックのインクが、顔料として自己分散可能なカーボンブラックと、水系溶媒として水および水溶性有機溶剤とを含有する水性インクであり、各色のカラーインクが、分散剤と、顔料として有機顔料と、水系溶媒として水および水溶性有機溶剤とを含有する水性インクである<1>または<2>に記録のインクジェット記録用カラーインクセット。

【0011】<4> <1>から<3>までのいずれかに記録のインクジェット記録用カラーインクセットの各インクにエネルギーを供与して、インクの液滴を被記録媒体へ吐出させ被記録媒体上にインクからなる画像を記録する画像記録方法。

<5> 各インクに、複数のバリス印加による熱エネルギーを供与して、1のインクの液滴を形成し、該液滴を被記録媒体へ吐出させる<4>に記録の画像記録方法。

<6> 1のインクの液滴重量が50ng以下である<5>に記録の画像記録方法。

【0012】

【発明の實施の形態】本発明のインクジェット記録用カラーインクセットは、少なくとも、シアン、マゼンタ、およびイエローの各色のカラーインクと、ブラックのインクを含む4色以上のインクを備えている。前記各色のカラーインクおよびブラックのインクは、各々、顔料、水系溶媒、および前記一般式(1)で表される化合物を含有する水性インクである。前記一般式(1)で表される化合物は、インクの被記録媒体(例えば、紙)への浸透性を向上させる機能を有する。各色のインクおよびブラックのインクが、前記化合物を顔料との関係で所定量含有することで、色間の滲みや発色性を防止でき、2次色の発色性に優れた画像を形成することができる。

【0013】前記一般式(1)で表される化合物は、 $m+n$ が0〜50であり、好ましくは3〜35であり、より好ましくは5〜15である。 $m+n$ が50を超えるとインクの乾燥性が低下する傾向があり、さらに、インクの粘度が高くなることにより、吐出性が低下する傾向がある。前記一般式(1)で表される化合物としては、市販されているものも使用することができ、例えば「サーフィノール104」、「サーフィノール440」、「サーフィノール465」、「サーフィノール485」(以上、日信化学工業社製)等が挙げられる。中でも、「サーフィノール465」が好ましい。

【0014】前記一般式(1)で表される化合物は、カラーインク(マゼンタ、シアン、イエロー等の各カラー



(4)

特開2001-49159

インク) 中において、0.1~5重量%含有されるのが好ましく、0.5~3重量%含有されるのがより好ましい。また、前記一般式(1)で表される化合物は、ブラックのインク中において、0.01~5重量%含有されるのが好ましく、0.1~3重量%含有されるのがより好ましい。

【0015】本発明のカラーインクセットにおいて、前記カラーインクに含まれる前記一般式(1)で表される化合物と顔料との重量比 $R_1$ は、0.1~1.7であり、0.2~1.2であるのが好ましい。また、ブラックインクに含まれる前記一般式(1)で表される化合物と顔料との重量比 $R_2$ は、0.002~1であり、0.01~1.5であるのが好ましい。さらに、 $R_1 > R_2$ である。  $R_1$ が0.1未満である、2次色に色むらが発生し易くなり、1.7を超える、画像濃度が低くなり易くなる。また、 $R_2$ が0.002未満であると、濃度むらの多い画像になり易く、1を超える、画像濃度が低くなり易くなる。さらに、 $R_1 \leq R_2$ であると色間の染みに劣る画像になり易い。 $R_1$ および $R_2$ が前記範囲であるとともに、 $R_1 > R_2$ の関係を満たしている、異なる色間に染みがなく2次色の発色に優れたフルカラー画像を形成し得るカラーインクセットとなる。

【0016】本発明のカラーインクセットを構成している各色のカラーインクおよびブラックのインクは、水系溶媒中に顔料からなる分散粒子が分散した水性インクである。特に、前記各色のカラーインクは、顔料が水系溶媒中に数平均粒子径50nm以下の分散粒子として分散している水性インクである。各色のカラーインクにおいて、顔料からなる分散粒子の数平均粒径は、好ましくは5nm~50nmであり、より好ましくは、10nm~40nmである。前記各色のカラーインクに含有される顔料の数平均粒径が50nmを超えると、発色、特に、2次色の発色に劣る画像になる。尚、水系溶媒中に分散している分散粒子の粒子径は、マイクロトラックUPA粒分析計 9340 (Leeds & Northrup 社製)を用いて、測定することができる(インクを希釈しないで試料として用いて測定できる)。なお、測定時に入力するパラメータとして、粘度には被測定インクの粘度を、分散粒子の密度には色材の密度を用いることができる。

【0017】また、ブラックのインクにおける顔料からなる分散粒子の数平均粒径は、15~100nmであるのが好ましく、15~70nmであるのがより好ましく、15~60nmであるのがさらに好ましい。分散粒子の数平均粒径が15nm未満であると、インクの粘度が高くなり易く、ヘッドの目詰まりが発生し易くなる。一方、100nmを超えると、インクの保存安定性が低下し易くなる。さらに、各色のカラーインクおよびブラックのインクにおける、分散粒子の体積平均粒径 $m_v$ と数平均粒径 $m_n$ の比(粒度分布)  $m_v/m_n$

は、1.1~3.0であるのが好ましく、1.1~2.2であるのがより好ましい。粒度分布が広くならない、インクの貯蔵安定性が悪くなり、貯蔵適性が低下し易くなる。

【0018】さらに、前記各色のカラーインクおよびブラックのインクの各々1リットル中に含まれる粒子径0.5 $\mu$ m以上の分散粒子の数は、7.5 $\times 10^{10}$ 個以下であるのが好ましく、5 $\times 10^{10}$ 個以下であるのがより好ましい。粒子径が0.5 $\mu$ m以上の分散粒子の数が7.5 $\times 10^{10}$ 個を超えると、印字の解像性が低下し易くなる。前記分散粒子を有する分散粒子の数は、通心分離または濾過等を利用して、前記範囲に調整することができる。例えば、0.5 $\mu$ m以上の分散粒子を有する分散粒子が多い場合は、顔料を水系溶媒に分散した後、もしくはインクを調製した後に、分散液またはインクを濾心分離および/または濾過することにより、粒子径0.5 $\mu$ m以上の分散粒子の数を低減することができる。尚、0.5 $\mu$ m以上の分散粒子の数は、Accusizer 770 Optical Particle Sizer (Particle Sizing Systems 社製)により測定することができる。この装置は、測定部を通過する粒子を光学的手法を用いて検出するものである。例えば、前記水性インクの各々2リットルを測定セルに入れ、所定の測定法に従って測定した後、1リットル中の分散粒子の値に換算して求めることができる。

【0019】以下、各色のカラーインクおよびブラックのインクに用いられる顔料を例示するが、本発明のカラーインクセットに用いられる顔料は、以下の顔料に限定されるものではない。シアンのカラーインクに用いられる顔料としては、C. I. Pigment Blue 1, C. I. Pigment Blue 2, C. I. Pigment Blue 3, C. I. Pigment Blue 15, C. I. Pigment Blue 15:1, C. I. Pigment Blue 15:3, C. I. Pigment Blue 15:4, C. I. Pigment Blue 18, C. I. Pigment Blue 22, C. I. Pigment Blue 60等があげられる。

【0020】マゼンタのカラーインクに用いられる顔料としては、C. I. Pigment Red 5, C. I. Pigment Red 7, C. I. Pigment Red 12, C. I. Pigment Red 48, C. I. Pigment Red 48:1, C. I. Pigment Red 57, C. I. Pigment Red 112, C. I. Pigment Red 122, C. I. Pigment Red 123, C. I. Pigment Red 14, C. I. Pigment Red 168, C. I. Pigment Red 184, C. I. Pigment Red 184:1, C. I. Pigment Red 184:2, C. I. Pigment Red 184:3, C. I. Pigment Red 184:4, C. I. Pigment Red 184:5, C. I. Pigment Red 184:6, C. I. Pigment Red 184:7, C. I. Pigment Red 184:8, C. I. Pigment Red 184:9, C. I. Pigment Red 184:10, C. I. Pigment Red 184:11, C. I. Pigment Red 184:12, C. I. Pigment Red 184:13, C. I. Pigment Red 184:14, C. I. Pigment Red 184:15, C. I. Pigment Red 184:16, C. I. Pigment Red 184:17, C. I. Pigment Red 184:18, C. I. Pigment Red 184:19, C. I. Pigment Red 184:20, C. I. Pigment Red 184:21, C. I. Pigment Red 184:22, C. I. Pigment Red 184:23, C. I. Pigment Red 184:24, C. I. Pigment Red 184:25, C. I. Pigment Red 184:26, C. I. Pigment Red 184:27, C. I. Pigment Red 184:28, C. I. Pigment Red 184:29, C. I. Pigment Red 184:30, C. I. Pigment Red 184:31, C. I. Pigment Red 184:32, C. I. Pigment Red 184:33, C. I. Pigment Red 184:34, C. I. Pigment Red 184:35, C. I. Pigment Red 184:36, C. I. Pigment Red 184:37, C. I. Pigment Red 184:38, C. I. Pigment Red 184:39, C. I. Pigment Red 184:40, C. I. Pigment Red 184:41, C. I. Pigment Red 184:42, C. I. Pigment Red 184:43, C. I. Pigment Red 184:44, C. I. Pigment Red 184:45, C. I. Pigment Red 184:46, C. I. Pigment Red 184:47, C. I. Pigment Red 184:48, C. I. Pigment Red 184:49, C. I. Pigment Red 184:50, C. I. Pigment Red 184:51, C. I. Pigment Red 184:52, C. I. Pigment Red 184:53, C. I. Pigment Red 184:54, C. I. Pigment Red 184:55, C. I. Pigment Red 184:56, C. I. Pigment Red 184:57, C. I. Pigment Red 184:58, C. I. Pigment Red 184:59, C. I. Pigment Red 184:60, C. I. Pigment Red 184:61, C. I. Pigment Red 184:62, C. I. Pigment Red 184:63, C. I. Pigment Red 184:64, C. I. Pigment Red 184:65, C. I. Pigment Red 184:66, C. I. Pigment Red 184:67, C. I. Pigment Red 184:68, C. I. Pigment Red 184:69, C. I. Pigment Red 184:70, C. I. Pigment Red 184:71, C. I. Pigment Red 184:72, C. I. Pigment Red 184:73, C. I. Pigment Red 184:74, C. I. Pigment Red 184:75, C. I. Pigment Red 184:76, C. I. Pigment Red 184:77, C. I. Pigment Red 184:78, C. I. Pigment Red 184:79, C. I. Pigment Red 184:80, C. I. Pigment Red 184:81, C. I. Pigment Red 184:82, C. I. Pigment Red 184:83, C. I. Pigment Red 184:84, C. I. Pigment Red 184:85, C. I. Pigment Red 184:86, C. I. Pigment Red 184:87, C. I. Pigment Red 184:88, C. I. Pigment Red 184:89, C. I. Pigment Red 184:90, C. I. Pigment Red 184:91, C. I. Pigment Red 184:92, C. I. Pigment Red 184:93, C. I. Pigment Red 184:94, C. I. Pigment Red 184:95, C. I. Pigment Red 184:96, C. I. Pigment Red 184:97, C. I. Pigment Red 184:98, C. I. Pigment Red 184:99, C. I. Pigment Red 184:100, C. I. Pigment Red 184:101, C. I. Pigment Red 184:102, C. I. Pigment Red 184:103, C. I. Pigment Red 184:104, C. I. Pigment Red 184:105, C. I. Pigment Red 184:106, C. I. Pigment Red 184:107, C. I. Pigment Red 184:108, C. I. Pigment Red 184:109, C. I. Pigment Red 184:110, C. I. Pigment Red 184:111, C. I. Pigment Red 184:112, C. I. Pigment Red 184:113, C. I. Pigment Red 184:114, C. I. Pigment Red 184:115, C. I. Pigment Red 184:116, C. I. Pigment Red 184:117, C. I. Pigment Red 184:118, C. I. Pigment Red 184:119, C. I. Pigment Red 184:120, C. I. Pigment Red 184:121, C. I. Pigment Red 184:122, C. I. Pigment Red 184:123, C. I. Pigment Red 184:124, C. I. Pigment Red 184:125, C. I. Pigment Red 184:126, C. I. Pigment Red 184:127, C. I. Pigment Red 184:128, C. I. Pigment Red 184:129, C. I. Pigment Red 184:130, C. I. Pigment Red 184:131, C. I. Pigment Red 184:132, C. I. Pigment Red 184:133, C. I. Pigment Red 184:134, C. I. Pigment Red 184:135, C. I. Pigment Red 184:136, C. I. Pigment Red 184:137, C. I. Pigment Red 184:138, C. I. Pigment Red 184:139, C. I. Pigment Red 184:140, C. I. Pigment Red 184:141, C. I. Pigment Red 184:142, C. I. Pigment Red 184:143, C. I. Pigment Red 184:144, C. I. Pigment Red 184:145, C. I. Pigment Red 184:146, C. I. Pigment Red 184:147, C. I. Pigment Red 184:148, C. I. Pigment Red 184:149, C. I. Pigment Red 184:150, C. I. Pigment Red 184:151, C. I. Pigment Red 184:152, C. I. Pigment Red 184:153, C. I. Pigment Red 184:154, C. I. Pigment Red 184:155, C. I. Pigment Red 184:156, C. I. Pigment Red 184:157, C. I. Pigment Red 184:158, C. I. Pigment Red 184:159, C. I. Pigment Red 184:160, C. I. Pigment Red 184:161, C. I. Pigment Red 184:162, C. I. Pigment Red 184:163, C. I. Pigment Red 184:164, C. I. Pigment Red 184:165, C. I. Pigment Red 184:166, C. I. Pigment Red 184:167, C. I. Pigment Red 184:168, C. I. Pigment Red 184:169, C. I. Pigment Red 184:170, C. I. Pigment Red 184:171, C. I. Pigment Red 184:172, C. I. Pigment Red 184:173, C. I. Pigment Red 184:174, C. I. Pigment Red 184:175, C. I. Pigment Red 184:176, C. I. Pigment Red 184:177, C. I. Pigment Red 184:178, C. I. Pigment Red 184:179, C. I. Pigment Red 184:180, C. I. Pigment Red 184:181, C. I. Pigment Red 184:182, C. I. Pigment Red 184:183, C. I. Pigment Red 184:184, C. I. Pigment Red 184:185, C. I. Pigment Red 184:186, C. I. Pigment Red 184:187, C. I. Pigment Red 184:188, C. I. Pigment Red 184:189, C. I. Pigment Red 184:190, C. I. Pigment Red 184:191, C. I. Pigment Red 184:192, C. I. Pigment Red 184:193, C. I. Pigment Red 184:194, C. I. Pigment Red 184:195, C. I. Pigment Red 184:196, C. I. Pigment Red 184:197, C. I. Pigment Red 184:198, C. I. Pigment Red 184:199, C. I. Pigment Red 184:200, C. I. Pigment Red 184:201, C. I. Pigment Red 184:202, C. I. Pigment Red 184:203, C. I. Pigment Red 184:204, C. I. Pigment Red 184:205, C. I. Pigment Red 184:206, C. I. Pigment Red 184:207, C. I. Pigment Red 184:208, C. I. Pigment Red 184:209, C. I. Pigment Red 184:210, C. I. Pigment Red 184:211, C. I. Pigment Red 184:212, C. I. Pigment Red 184:213, C. I. Pigment Red 184:214, C. I. Pigment Red 184:215, C. I. Pigment Red 184:216, C. I. Pigment Red 184:217, C. I. Pigment Red 184:218, C. I. Pigment Red 184:219, C. I. Pigment Red 184:220, C. I. Pigment Red 184:221, C. I. Pigment Red 184:222, C. I. Pigment Red 184:223, C. I. Pigment Red 184:224, C. I. Pigment Red 184:225, C. I. Pigment Red 184:226, C. I. Pigment Red 184:227, C. I. Pigment Red 184:228, C. I. Pigment Red 184:229, C. I. Pigment Red 184:230, C. I. Pigment Red 184:231, C. I. Pigment Red 184:232, C. I. Pigment Red 184:233, C. I. Pigment Red 184:234, C. I. Pigment Red 184:235, C. I. Pigment Red 184:236, C. I. Pigment Red 184:237, C. I. Pigment Red 184:238, C. I. Pigment Red 184:239, C. I. Pigment Red 184:240, C. I. Pigment Red 184:241, C. I. Pigment Red 184:242, C. I. Pigment Red 184:243, C. I. Pigment Red 184:244, C. I. Pigment Red 184:245, C. I. Pigment Red 184:246, C. I. Pigment Red 184:247, C. I. Pigment Red 184:248, C. I. Pigment Red 184:249, C. I. Pigment Red 184:250, C. I. Pigment Red 184:251, C. I. Pigment Red 184:252, C. I. Pigment Red 184:253, C. I. Pigment Red 184:254, C. I. Pigment Red 184:255, C. I. Pigment Red 184:256, C. I. Pigment Red 184:257, C. I. Pigment Red 184:258, C. I. Pigment Red 184:259, C. I. Pigment Red 184:260, C. I. Pigment Red 184:261, C. I. Pigment Red 184:262, C. I. Pigment Red 184:263, C. I. Pigment Red 184:264, C. I. Pigment Red 184:265, C. I. Pigment Red 184:266, C. I. Pigment Red 184:267, C. I. Pigment Red 184:268, C. I. Pigment Red 184:269, C. I. Pigment Red 184:270, C. I. Pigment Red 184:271, C. I. Pigment Red 184:272, C. I. Pigment Red 184:273, C. I. Pigment Red 184:274, C. I. Pigment Red 184:275, C. I. Pigment Red 184:276, C. I. Pigment Red 184:277, C. I. Pigment Red 184:278, C. I. Pigment Red 184:279, C. I. Pigment Red 184:280, C. I. Pigment Red 184:281, C. I. Pigment Red 184:282, C. I. Pigment Red 184:283, C. I. Pigment Red 184:284, C. I. Pigment Red 184:285, C. I. Pigment Red 184:286, C. I. Pigment Red 184:287, C. I. Pigment Red 184:288, C. I. Pigment Red 184:289, C. I. Pigment Red 184:290, C. I. Pigment Red 184:291, C. I. Pigment Red 184:292, C. I. Pigment Red 184:293, C. I. Pigment Red 184:294, C. I. Pigment Red 184:295, C. I. Pigment Red 184:296, C. I. Pigment Red 184:297, C. I. Pigment Red 184:298, C. I. Pigment Red 184:299, C. I. Pigment Red 184:300, C. I. Pigment Red 184:301, C. I. Pigment Red 184:302, C. I. Pigment Red 184:303, C. I. Pigment Red 184:304, C. I. Pigment Red 184:305, C. I. Pigment Red 184:306, C. I. Pigment Red 184:307, C. I. Pigment Red 184:308, C. I. Pigment Red 184:309, C. I. Pigment Red 184:310, C. I. Pigment Red 184:311, C. I. Pigment Red 184:312, C. I. Pigment Red 184:313, C. I. Pigment Red 184:314, C. I. Pigment Red 184:315, C. I. Pigment Red 184:316, C. I. Pigment Red 184:317, C. I. Pigment Red 184:318, C. I. Pigment Red 184:319, C. I. Pigment Red 184:320, C. I. Pigment Red 184:321, C. I. Pigment Red 184:322, C. I. Pigment Red 184:323, C. I. Pigment Red 184:324, C. I. Pigment Red 184:325, C. I. Pigment Red 184:326, C. I. Pigment Red 184:327, C. I. Pigment Red 184:328, C. I. Pigment Red 184:329, C. I. Pigment Red 184:330, C. I. Pigment Red 184:331, C. I. Pigment Red 184:332, C. I. Pigment Red 184:333, C. I. Pigment Red 184:334, C. I. Pigment Red 184:335, C. I. Pigment Red 184:336, C. I. Pigment Red 184:337, C. I. Pigment Red 184:338, C. I. Pigment Red 184:339, C. I. Pigment Red 184:340, C. I. Pigment Red 184:341, C. I. Pigment Red 184:342, C. I. Pigment Red 184:343, C. I. Pigment Red 184:344, C. I. Pigment Red 184:345, C. I. Pigment Red 184:346, C. I. Pigment Red 184:347, C. I. Pigment Red 184:348, C. I. Pigment Red 184:349, C. I. Pigment Red 184:350, C. I. Pigment Red 184:351, C. I. Pigment Red 184:352, C. I. Pigment Red 184:353, C. I. Pigment Red 184:354, C. I. Pigment Red 184:355, C. I. Pigment Red 184:356, C. I. Pigment Red 184:357, C. I. Pigment Red 184:358, C. I. Pigment Red 184:359, C. I. Pigment Red 184:360, C. I. Pigment Red 184:361, C. I. Pigment Red 184:362, C. I. Pigment Red 184:363, C. I. Pigment Red 184:364, C. I. Pigment Red 184:365, C. I. Pigment Red 184:366, C. I. Pigment Red 184:367, C. I. Pigment Red 184:368, C. I. Pigment Red 184:369, C. I. Pigment Red 184:370, C. I. Pigment Red 184:371, C. I. Pigment Red 184:372, C. I. Pigment Red 184:373, C. I. Pigment Red 184:374, C. I. Pigment Red 184:375, C. I. Pigment Red 184:376, C. I. Pigment Red 184:377, C. I. Pigment Red 184:378, C. I. Pigment Red 184:379, C. I. Pigment Red 184:380, C. I. Pigment Red 184:381, C. I. Pigment Red 184:382, C. I. Pigment Red 184:383, C. I. Pigment Red 184:384, C. I. Pigment Red 184:385, C. I. Pigment Red 184:386, C. I. Pigment Red 184:387, C. I. Pigment Red 184:388, C. I. Pigment Red 184:389, C. I. Pigment Red 184:390, C. I. Pigment Red 184:391, C. I. Pigment Red 184:392, C. I. Pigment Red 184:393, C. I. Pigment Red 184:394, C. I. Pigment Red 184:395, C. I. Pigment Red 184:396, C. I. Pigment Red 184:397, C. I. Pigment Red 184:398, C. I. Pigment Red 184:399, C. I. Pigment Red 184:400, C. I. Pigment Red 184:401, C. I. Pigment Red 184:402, C. I. Pigment Red 184:403, C. I. Pigment Red 184:404, C. I. Pigment Red 184:405, C. I. Pigment Red 184:406, C. I. Pigment Red 184:407, C. I. Pigment Red 184:408, C. I. Pigment Red 184:409, C. I. Pigment Red 184:410, C. I. Pigment Red 184:411, C. I. Pigment Red 184:412, C. I. Pigment Red 184:413, C. I. Pigment Red 184:414, C. I. Pigment Red 184:415, C. I. Pigment Red 184:416, C. I. Pigment Red 184:417, C. I. Pigment Red 184:418, C. I. Pigment Red 184:419, C. I. Pigment Red 184:420, C. I. Pigment Red 184:421, C. I. Pigment Red 184:422, C. I. Pigment Red 184:423, C. I. Pigment Red 184:424, C. I. Pigment Red 184:425, C. I. Pigment Red 184:426, C. I. Pigment Red 184:427, C. I. Pigment Red 184:428, C. I. Pigment Red 184:429, C. I. Pigment Red 184:430, C. I. Pigment Red 184:431, C. I. Pigment Red 184:432, C. I. Pigment Red 184:433, C. I. Pigment Red 184:434, C. I. Pigment Red 184:435, C. I. Pigment Red 184:436, C. I. Pigment Red 184:437, C. I. Pigment Red 184:438, C. I. Pigment Red 184:439, C. I. Pigment Red 184:440, C. I. Pigment Red 184:441, C. I. Pigment Red 184:442, C. I. Pigment Red 184:443, C. I. Pigment Red 184:444, C. I. Pigment Red 184:445, C. I. Pigment Red 184:446, C. I. Pigment Red 184:447, C. I. Pigment Red 184:448, C. I. Pigment Red 184:449, C. I. Pigment Red 184:450, C. I. Pigment Red 184:451, C. I. Pigment Red 184:452, C. I. Pigment Red 184:453, C. I. Pigment Red 184:454, C. I. Pigment Red 184:455, C. I. Pigment Red 184:456, C. I. Pigment Red 184:457, C. I. Pigment Red 184:458, C. I. Pigment Red 184:459, C. I. Pigment Red 184:460, C. I. Pigment Red 184:461, C. I. Pigment Red 184:462, C. I. Pigment Red 184:463, C. I. Pigment Red 184:464, C. I. Pigment Red 184:465, C. I. Pigment Red 184:466, C. I. Pigment Red 184:467, C. I. Pigment Red 184:468, C. I. Pigment Red 184:469, C. I. Pigment Red 184:470, C. I. Pigment Red 184:471, C. I. Pigment Red 184:472, C. I. Pigment Red 184:473, C. I. Pigment Red 184:474, C. I. Pigment Red 184:475, C. I. Pigment Red 184:476, C. I. Pigment Red 184:477, C. I. Pigment Red 184:478, C. I. Pigment Red 184:479, C. I. Pigment Red 184:480, C. I. Pigment Red 184:481, C. I. Pigment Red 184:482, C. I. Pigment Red 184:483, C. I. Pigment Red 184:484, C. I. Pigment Red 184:485, C. I. Pigment Red 184:486, C. I. Pigment Red 184:487, C. I. Pigment Red 184:488, C. I. Pigment Red 184:489, C. I. Pigment Red 184:490, C. I. Pigment Red 184:491, C. I. Pigment Red 184:492, C. I. Pigment Red 184:493, C. I. Pigment Red 184:494, C. I. Pigment Red 184:495, C. I. Pigment Red 184:496, C. I. Pigment Red 184:497, C. I. Pigment Red 184:498, C. I. Pigment Red 184:499, C. I. Pigment Red 184:500, C. I. Pigment Red 184:501, C. I. Pigment Red 184:502, C. I. Pigment Red 184:503, C. I. Pigment Red 184:504, C. I. Pigment Red 184:505, C. I. Pigment Red 184:506, C. I. Pigment Red 184:507, C. I. Pigment Red 184:508, C. I. Pigment Red 184:509, C. I. Pigment Red 184:510, C. I. Pigment Red 184:511, C. I. Pigment Red 184:512, C. I. Pigment Red 184:513, C. I. Pigment Red 184:514, C. I. Pigment Red 184:515, C. I. Pigment Red 184:516, C. I. Pigment Red 184:517, C. I. Pigment Red 184:518, C. I. Pigment Red 184:519, C. I. Pigment Red 184:520, C. I. Pigment Red 184:521, C. I. Pigment Red 184:522, C. I. Pigment Red 184:523, C. I. Pigment Red 184:524, C. I. Pigment Red 184:525, C. I. Pigment Red 184:526, C. I. Pigment Red 184:527, C. I. Pigment Red 184:528, C. I. Pigment Red 184:529, C. I. Pigment Red 184:530, C. I. Pigment Red 184:531, C. I. Pigment Red 184:532, C. I. Pigment Red 184:533, C. I. Pigment Red 184:534, C. I. Pigment Red 184:535, C. I. Pigment Red 184:536, C. I. Pigment Red 184:537, C. I. Pigment Red 184:538, C. I. Pigment Red 184:539, C. I. Pigment Red 184:540, C. I. Pigment Red 184:541, C. I. Pigment Red 184:542, C. I. Pigment Red 184:543, C. I. Pigment Red 184:544, C. I. Pigment Red 184:545, C. I. Pigment Red 184:546, C. I. Pigment Red 184:547, C. I. Pigment Red 184:548, C. I. Pigment Red 184:549, C. I. Pigment Red 184:550, C. I. Pigment Red 184:551, C. I. Pigment Red 184:552, C. I. Pigment Red 184:553, C. I. Pigment Red 184:554, C. I. Pigment Red 184:555, C. I. Pigment Red 184:556, C. I. Pigment Red 184:557, C. I. Pigment Red 184:558, C. I. Pigment Red 184:559, C. I. Pigment Red 184:560, C. I. Pigment Red 184:561, C. I. Pigment Red 184:562, C. I. Pigment Red 184:563, C. I. Pigment Red 184:564, C. I. Pigment Red 184:565, C. I. Pigment Red 184:566, C. I. Pigment Red 184:567, C. I. Pigment Red 184:568, C. I. Pigment Red 184:569, C. I. Pigment Red 184:570, C. I. Pigment Red 184:571, C. I. Pigment Red 184:572, C. I. Pigment Red 184:573, C. I. Pigment Red 184:574, C. I. Pigment Red 184:575, C. I. Pigment Red 184:576, C. I. Pigment Red 184:577, C. I. Pigment Red 184:578, C. I. Pigment Red 184:579, C. I. Pigment Red 184:580, C. I. Pigment Red 184:581, C. I. Pigment Red 184:582, C. I. Pigment Red 184:583, C. I. Pigment Red 184:584, C. I. Pigment Red 184:585, C. I. Pigment Red 184:586, C. I. Pigment Red 184:587, C. I. Pigment Red 184:588, C. I. Pigment Red 184:589, C. I. Pigment Red 184:590, C. I. Pigment Red 184:591, C. I. Pigment Red 184:592, C. I. Pigment Red 184:593, C. I. Pigment Red 184:594, C. I. Pigment Red 184:595, C. I. Pigment Red 184:596, C. I. Pigment Red 184:597, C. I. Pigment Red 184:598, C. I. Pigment Red 184:599, C. I. Pigment Red 184:600, C. I. Pigment Red 184:601, C. I. Pigment Red 184:602, C. I. Pigment Red 184:603, C. I. Pigment Red 184:604, C. I. Pigment Red 184:605, C. I. Pigment Red 184:606, C. I. Pigment Red 184:607, C. I. Pigment Red 184:608, C. I. Pigment Red 184:609, C. I. Pigment Red 184:610, C. I. Pigment Red 184:611, C. I. Pigment Red 184:612, C. I. Pigment Red 184:613, C. I. Pigment Red 184:614, C. I. Pigment Red 184:615, C. I. Pigment Red 184:616, C. I. Pigment Red 184:617, C. I. Pigment Red 184:618, C. I. Pigment Red 184:619, C. I. Pigment Red 184:620, C. I. Pigment Red 184:621, C. I. Pigment Red 184:622, C. I. Pigment Red 184:623, C. I. Pigment Red 184:624, C. I. Pigment Red 184:625, C. I. Pigment Red 184:626, C. I. Pigment Red 184:627, C. I. Pigment Red 184:628, C. I. Pigment Red 184:629, C. I. Pigment Red 184:630, C. I. Pigment Red 184:631, C. I. Pigment Red 184:632, C. I. Pigment Red 184:633, C. I. Pigment Red 184:634, C. I. Pigment Red 184:635, C. I. Pigment Red 184:636, C. I. Pigment Red 184:637, C. I. Pigment Red 184:638, C. I. Pigment Red 184:639, C. I. Pigment Red 184:640, C. I. Pigment Red 184:641, C. I. Pigment Red 184:642, C. I. Pigment Red 184:643, C. I. Pigment Red 184:644, C. I. Pigment Red 184:645, C. I. Pigment Red 184:646, C. I. Pigment Red 184:647, C. I. Pigment Red 184:648, C. I. Pigment Red 184:649, C. I. Pigment Red 184:650, C. I. Pigment Red 184:651, C. I. Pigment Red 184:652, C. I. Pig

(5)

特開2001-49159

ment Red 202, C. I. Pigment Violet 19が挙げられる。

【0021】イエローのカラーインクに含有される顔料としては、C. I. Pigment Yellow 1, C. I. Pigment Yellow 2, C. I. Pigment Yellow 3, C. I. Pigment Yellow 12, C. I. Pigment Yellow 13, C. I. Pigment Yellow 14, C. I. Pigment Yellow 16, C. I. Pigment Yellow 17, C. I. Pigment Yellow 55, C. I. Pigment Yellow 73, C. I. Pigment Yellow 74, C. I. Pigment Yellow 75, C. I. Pigment Yellow 83, C. I. Pigment Yellow 93, C. I. Pigment Yellow 95, C. I. Pigment Yellow 97, C. I. Pigment Yellow 98, C. I. Pigment Yellow 114, C. I. Pigment Yellow 128, C. I. Pigment Yellow 129, C. I. Pigment Yellow 150, C. I. Pigment Yellow 151, C. I. Pigment Yellow 154, C. I. Pigment Yellow 180, C. I. Pigment Yellow 185等があげられる。

【0022】ブラックのインクに用いられる顔料としては、ファースブラック、ランプブラック、アセチレンブラック、チャンネルブラック等のカーボンブラック顔料が好ましい。例えば、Raven 7000, Raven 5750, Raven 5250, Raven 5000 ULTRA II, Raven 3500, Raven 2500 ULTRA, Raven 2000, Raven 1500, Raven 1255, Raven 1250, Raven 1200, Raven 1190 ULTRA II, Raven 1170, Raven 1080 ULTRA, Raven 1050 ULTRA, Raven 790 ULTRA A, Raven 780 ULTRA, Raven 760 ULTRA (以上フロンティア・カーボン社) ; Regal 400R, Regal 1330R, Regal 1660R, Mogul L, Monarch 700, Monarch 800, Monarch 880, Monarch 900, Monarch 1000, Monarch 1100, Monarch 1300, Monarch 1400 (以上キャボット社) ; Color Black FW1, Color Black FW2, Color Black FW2V, Color Black 18, Color Black FW20, Color Black S150, Color Black S160, Color Black S17

0, Printex 35, Printex U, Printex V, Printex 140U, Printex 140V, Special Black 6, Special Black 5, Special Black 4A, Special Black 4 (以上デグサ社) ; No. 25, No. 33, No. 40, No. 47, No. 52, No. 900, No. 2300, MCP-88, MA600, MA7, MA8, MA100 (以上三菱化学社) ; 等を使用することができ。

【0023】また、マグネタイト、フェライト等の磁性体微粒子やチタンブラック等を黒色顔料として用いてもよい。本発明のカラーインクセットの各インクには、黒色、シアン、マゼンタ、イエローの3原色顔料のほか、赤、緑、青、茶、白等の特定色顔料や、金、銀色等の金属光沢顔料、顔色の体質顔料、プラスティックピグメント等を使用してもよい。また、前記市販品のみならず、合成した顔料を用いてもよい。

【0024】前記各色のカラーインクに含有される顔料としては有機顔料を用いるのが安全性の点で好ましい。また、ブラックのインクに含有される顔料としては、自己分散型カーボンブラックが保存安定性の点で好ましい。ここで、自己分散型顔料とは、表面に親水性官能基が導入された顔料をいう。顔料の表面に、親水性官能基を導入する方法としては、例えば、酸化剤 (例えば、硝酸、過マンガン酸塩、過クロム酸塩、次亜塩素酸塩、過硫酸アンモニウム、過酸化水素、オゾン等) による酸化处理、シラン化合物等のカップリング剤による処理、ポリマーグラフト化処理、プラズマ処理等の公知の方法を利用でき、また、新たに開発した方法も利用できる。さらに、2以上の方法を組み合わせてもよい。顔料の表面に導入する親水性官能基の量は、処理温度や処理時間等の制御により調整可能である。また、2段階の処理を行うことによって、例えば、市販の自己分散顔料にエステル化等の酸性処理を施すことによって、親水性基の量を好ましい範囲に調整することもできる。

【0025】ブラックのインクに使用可能な自己分散可能なカーボンブラックとしては、MICROJET (BONJET) BLACK CW-1 (オリエント化学工業社)、CAB-O-JET 200 (キャボット社)、CAB-O-JET 300 (キャボット社)、等が好ましい。

【0026】前記カラーインクおよびブラックのインクに含有される顔料は、その製造工程で混入した不純物、例えば残余の酸化剤等の不純物、その他の無害不純物や有機不純物を除去し、精製して用いるのが、保存安定性やコグレーションの点で好ましい。精製の目安としては、各々のインク中に含有されるカルシウム、鉄、珪素がそれぞれ10ppm以下とするのが好ましく、5ppm以下にするのがより好ましい。これら顔料に混入している

(6)

特開2001-49159

不利物は、例えば、原料を水洗浄することによって、逆浸透膜、限外ろ過膜、イオン交換法等の方法を利用することによって除去することができる。また、活性剤、ゼオライト等による後処理の方法を利用して除去することもできる。これらの方法は、単独または組み合わせて行うことができる。インク中における前記不純物の含有量は、例えば、高周波誘導結合プラズマ発光分析法により測定できる。

【0027】前記各色のカラーインクおよびブラックのインク中における原料の含有量は、全インクの重量に対して、0.1〜2.0重量%であるのが好ましく、1〜1.0重量%であるのがより好ましく、1〜7重量%であるのがさらに好ましい。インクにおける原料の含有量が多いと、ノズル先端で水が蒸発した時の目詰まり性が悪化する可能性がある。一方、含有量が少なく、形成画像の画像濃度が低下する可能性がある。

【0028】本発明のカラーインクセットを構成している各色のカラーインクおよびブラックインクは、原料が水系溶媒に分散した水性インクである。本明細書において、水系溶媒とは、水、および水と水溶性有機溶剤との混合溶媒を意味する。水系溶媒に用いられる水は、不純物の混入を防止するため、イオン交換水、超純水、蒸留水、限外ろ過水を使用するのが好ましい。また、水系溶媒に用いられる水溶性有機溶剤としては、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、ブチレングリコール、トリエチレングリコール、1,5-ペンタンジオール、1,2,2-ヘキサントリオール、トリメチロールプロパン、グリセリン、ポリエチレングリコール等の多価アルコール類；エタノール、イソプロピルアルコール、1-プロパノール等の低級アルコール類；ジロリドン、ノニメチル-2-ヒロリドン、シクロヘキシルジロリドン、トリエタノールアミン等の含窒素溶媒；チオエタノール、チオジグリセロール、スルホラン、ジメチルスルホキシド等の含硫黄溶媒；炭酸プロピレン、炭酸エチレン、グルコース、アルクトース、ガラクトース、マンノース、キシロース等の糖類及びその誘導体；糖アルコール類等を用いることができる。これらの水溶性有機溶剤は単独で用いても、2種以上を混合してもよい。

【0029】前記各色カラーインクおよびブラックのインクにおいて、水系溶媒は80〜98重量%含有されるのが好ましく、85〜97重量%含有されるのがより好ましい。また、水系溶媒は、水溶性有機溶剤を5〜40重量%含有するのが好ましく、10〜30重量%含有するのがより好ましい。

【0030】前記各色のカラーインクおよびブラックのインクは、所望によりその他の添加剤を含有してもよい。例えば、前記原料の水系溶媒中での分散性を向上させるために、分散剤を添加することができる。分散剤としては、界面活性剤、水溶性糊剤が挙げられる。中

でも、水溶性糊剤を使用するのが好ましい。前記水性樹脂としては、分散剤として従来使用される（共）重合体を使用できる。中でも、親水性部を構成する前記単量体と、親水性部を構成する少なくとも1種の $\alpha$ 、 $\beta$ -エチレン性不飽和基を有する単量体と、親水性部を構成する少なくとも1種の $\alpha$ 、 $\beta$ -エチレン性不飽和基を有する単量体との共重合体が好ましい。また、親水性部を有する $\alpha$ 、 $\beta$ -エチレン性不飽和基を有するモノマーの単量体も使用できる。

【0031】分散剤として使用し得る重合体は、親水性部を構成する前記単量体を40〜80モル%含有するのが好ましい。また、親水性部を構成する前記単量体を20〜60モル%含有するのが好ましい。親水性部を構成する前記単量体の構成比が前記範囲よりも多くなると、分散剤の水溶性に対する溶解性が低下して、安定性に劣る場合がある。一方、親水性部を構成する単量体の構成比が前記範囲よりも多くなると、分散剤の水溶性が高くなり過ぎ、耐水性が悪化したり、画像濃度が低下する可能性がある。

【0032】親水性部を構成する前記単量体としては、カルボキシル基、スルホン酸基、水酸基、ポリオキシエチレン等を有するモノマー等が使用でき、好ましくはカルボキシル基、スルホン酸基含有モノマー例えば、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、イタコン酸、イタコン酸モノエステル、マレイン酸、マレイン酸モノエステル、フマル酸、フマル酸モノエステル、ビニルスルホン酸、スチレンスルホン酸、スルホン化ビニルナフテン等が使用される。中でも、カルボキシル基含有モノマーが好ましく、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、クロトン酸、イタコン酸、イタコン酸モノエステル、マレイン酸、マレイン酸モノエステル、フマル酸、フマル酸モノエステルが好ましい。親水性部を構成する前記単量体としては、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、ビニルトルエン等のスチレン類、ビニルナフテン、ビニルナフテン誘導体、アクリル酸アルキルエステル、メタクリル酸アルキルエステル、クロトン酸アルキルエステル、イタコン酸ジアルキルエステル、マレイン酸ジアルキルエステルが好ましい。分散剤としては、親水性部を構成する前記単量体として、アクリル酸、メタクリル酸、（無水）マレイン酸から選ばれる少なくとも1種と、親水性部を構成する $\alpha$ 、 $\beta$ -エチレン性不飽和基を有する単量体として、スチレン、（メタ）アクリル酸のアルキル、アリールまたはアルキルアリールエステルから選ばれる少なくとも1種との共重合体が特に好ましい。

【0033】前記単量体を共重合または単量体混合する際に用いられる重合開始剤としては、各種の重合開始剤が使用でき、公知のもの他、新たに作製したものを用いてもよい。中でも、親水性官能基を有する重合開始剤の存在下で前記単量体を共重合または重合させるのが好ましい。前記重合開始剤としては、カルボキシル基、水酸

72

特開2001-49159

12

基、スルホ基、硝酸基等の親水官能基を持つ重合開始剤が好ましく、中でも、カルボキシル基が特に好ましい。前記重合開始剤としては例えば、アゼビスアブチロニトリル、アゾビス-2,4-ジメチルピロニトリル、アゼビスカルボキシベンジルニトリル、アゼビスイソ酪酸メチル、アゼビスイソブチラミン塩酸塩、4, 4'-アゾビス-4-シアノブタンノール、4, 4'-アゾビス-4-シアノ吉草酸等のアゾ系開始剤、過酸化ベンゾイル、過酸化イソブチル、過酸化カリウム、過酸化アンモニウム等の過酸化系開始剤が挙げられ、中でも、4'-アゾビス-4-シアノ吉草酸、過酸化カリウム、過酸化アンモニウムが好ましい。

【0034】分散剤として水性性顔料を用いる場合、その重平均分子重量（ゲルパーミエーション溶法）グラビティで測定される値は、3000～15000であるのが好ましい。4000～7000であるのがより好ましい。重平均分子重量が3000未満では、分散性が低く、分散安定性に劣り、15000を超えるとは、イソンの粘度が高くなり、イソンの吐出が難化する可能性がある。また、水性性顔料の重平均分子重量 $M_w$ と、重平均分子重量 $M_n$ の比 $M_w/M_n$ は、1～2.5であるのが好ましく、1～2.2であるのがより好ましい。前記比 $M_w/M_n$ は2を超えるとは、粘度向上しすぎ、分散が不安定になる可能性がある。水性性顔料の分子量の調整は、例えば、重合中の溶剤の選択、重合温度の調整、単量体及び開始剤の濃度調整等の重合条件による方法、又上記方法と造粒移動剤を併用することにより行うことができる。

【0035】分液剤として前記重合体または前記重合体を含む溶液を使用する場合、その濃度は200～500mg KOH/gであるのが好ましい、250～450mg KOH/gであるのが好ましく、300～400mg KOH/gであるのがさらに好ましい。濃度が20mg KOH/g未満である場合、水溶性性に対する溶解性/安定性に劣り、濃度が500mg KOH/gを超えると、水溶性が高すぎ、雨水が蒸発したり、潤滑速度が低下する可能性がある。分液剤としては、前記重合体と、5%以上中和したものを混合するのが好ましい。中和は、各種の塩基性物質を用いて行うことが、中でも、Al/Al合金の金属化物質を少なくし1種含む塩基性物質により中和するのが好ましい。前記Al/Al合金の金属化物質としては、NaOH、KOH、LiOHが挙げられ、中でも、NaOHが好ましい。

【0036】前記各色のカラーインクおよびブラックのインクには、界面活性剤を含有させてもよい。界面活性剤を含有させると、画像の乾燥性や印字の安定性の点で好ましい。界面活性剤としては、各種のアニオン性界面活性剤、ノニオン性界面活性剤、カチオン性界面活性剤、両性界面活性剤等が挙げられる。中でも、アニオン性界面活性剤は、界面活性剤の中でも最も効果的である。

性界面活性剤、ノニオン性界面活性剤が好ましい。アニオン性界面活性剤としては、アルキルベンゼンスルホン酸、アルキルフェニルエチルサルホン酸、アルキルナフチレンサルホン酸、高粘度の硫酸、高粘度の硫酸エステルの硫酸エステル、高粘度の硫酸エステルのメチルベンゼン、高粘度アルキルエーテルの硫酸エステルと混合した硫酸エステル、高粘度アルキルメチルホウ酸、ポリオキシエチレンアルキルエーテルサルホン酸、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸塩、アルキルグリセリンエーテルサルホン酸、高粘度の硫酸エステルが使用できる。中でも、ドデシルベンゼンサルホン酸、イソプロピルブチレートサルホン酸、モノブチルフェニルフェノールメチルサルホン酸、モノブチルフェニルサルホン酸、モノブチルフェニルメチルサルホン酸、ジブチルフェニルメチルサルホン酸が好ましい。

[illegible]

【0038】その他、ポリシロキサンオキシエチレン付加等のシリコン樹脂系界面活性剤；パルフルオアルキルエーテル系界面活性剤、パルフルオアルキルアルコール系界面活性剤、オキシエチレンパルフルオアルキルエーテル等のフッ素系界面活性剤；ビスアゾスルホニウム塩やラジカル、リソレンチン等のポリスチアレンアクトメント；あるいは使用されるこれらの界面活性剤は単独で使用しても混合して使用してもよい。また界面活性剤のHLBは、液相安定性を考慮すると $2 \sim 20$ であるのが好ましい。界面活性剤は、インク的全量に対して、 $0.001 \sim 5$ 重量%含有されるのが好ましいと、 $0.01 \sim 3$ 重量%含有されるのがより好ましい。

【0039】前記各色のカラーインクおよびブラックのインクには、下記一般式(2)で表される化合物を添加してもよい。

一般式 (2)

34

R-O-X、H

前記一般式(2)中、Rは炭素原子数4〜8のアルキル、アルケニル、アルキル、フェニル、アルキルフェニル、アルケニルフェニル、およびシクロアルキル基から選ばれる官能基を表す。Xは、オキシエチレンまたはオキシプロピレン基を表す。nは1〜4の整数を表す。

前記一般式(2)で表される化合物を添加すると、画像の解像性を向上させる効果があるのが好ましい。

【0040】前記一般式(2)で表される化合物として、エチレングリコールモノノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノノブチルエーテル、プロピレングリコールモノノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノノヘキシルエーテル、ジプロピレングリコールモノノブチルエーテル、トリエチレングリコールモノノブチルエーテル、トリエチレングリコールモノノヘキシルエーテル、ジエチレングリコールモノノシクロヘキシルエーテル、トリエチレングリコールモノフェニルエーテル、ジオキソプロピレノキシエチレンモノノブチルエーテル等が挙げられる。中でも、ジエチレングリコールモノノブチルエーテルが好ましい。

【0041】前記一般式(2)で表される化合物は、インクの全重量に対して、1〜20重量%含有されるのが好ましく、1〜10重量%含有されるのがより好ましい。含有量が20重量%を越えると、塗りが悪化する。同時に吐出が不安定になる場合がある。一方、1重量%未満であると、添加効果が得にくくなる。

【0042】前記各色のカラークラウドおよびブラックのインクには、炭素および炭素誘導体を添加してもよい。炭素および炭素誘導体を添加すると、ヘッドの目詰まりをより防止できるので好ましい。前記インクに添加される炭素および炭素誘導体としては、炭素、1、1-ジメチル炭素、1、3-ジメチル炭素、1、1-ジエチル炭素、1、3-ジエチル炭素等が挙げられる。中でも、炭素が好ましい。炭素および炭素誘導体は、インクの全重量に対して、1〜10重量%含有されるのが好ましく、3〜8重量%含有されるのがより好ましい。含有量が1重量%未満であると、ヘッド目詰まりの防止効果が低く、10重量%を越えると画像塗りが粗く、濃度が低下する傾向がある。

【0043】前記各色のカラークラウドおよびブラックのインクには、pHを調整するためにpH調整剤を添加してもよい。pH調整剤としては、炭酸、炭酸、酢酸、酢酸、クエン酸、シュウ酸、マロン酸、ホウ酸、リン酸、亜リン酸、乳酸等の酸、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、水酸化リチウム、水酸化アンモニウム、トリエタノールアミン、ジエタノールアミン、エタノールアミン、2、2-ジメチルエタノール-1-プロパノール、アンモニア等の塩基、およびリン酸、シュウ酸、アミン塩やグッドバッファー等のpH調整剤を用いることができる。その他、特性剤のためポリエチレンイミン、ポ

リアミン類、ポリNビニルアセトアミド、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリエチレングリコール、エチルセルロース、カルボキシメチルセルロース等のセルロース誘導体、多糖類及びその誘導体、その他水溶性ポリマー、アクリル系ポリマー、エマルション、ポリリタン系エマルション等のポリマーエマルション、炭化したポリNビニルアセトアミドやアクリル系ポリマー等の炭化したポリマー、シクロデキストリン、大環状アミン類、デンドリマー、クラウンエーテル類等を用いることができる。その他必要に応じて、酸化防止剤、防カビ剤、粘着調整剤、導電剤、異物除去剤、及びキレート剤とともに水溶性染料、分散染料、油性染料等も添加することができる。

【0044】本発明のカラークラウドを構成している各色のカラークラウドおよびブラックのインクは、下記特性値を有する様に調整されるのが、インクジェット印刷特性の点で好ましい。前記各色のカラークラウドおよびブラックのインクの表面張力は、40 mN/m以下であるのが好ましく、25〜38 mN/mであるのがより好ましい。インクの表面張力が40 mN/mを越えると、インクの乾燥時間が長くなり、画像記録上、不都合が生じる場合がある。前記各色のカラークラウドおよびブラックのインクの粘度は、1.5〜5.0 mPa・sであるのが好ましく、1.5〜3.5 mPa・sであるのがより好ましい。粘度が1.5 mPa・s未満であると、インクの保存安定性が低下する。一方、粘度が10 mPa・sを越えると、吐出量が低下し、ヘッドが目詰まりした場合回復しにくい等の問題が生じやすい。インクの導電率は、インクに添加される物質により、その好ましい範囲が異なるが、一般的には、0.05〜0.4 S/mであるのが好ましく、0.07〜0.3 S/mであるのがより好ましい。導電率が0.4 S/mを越えると、インクの保存安定性が低下し、前記各色のカラークラウドおよびブラックのインクのpHは、6.0〜11.0であるのが好ましく、7.5〜9.0であるのがより好ましく、pHが6.0未満であると、ヘッドが目詰まりしやすくなり、一方、11.0を越えるとヘッド内部腐食を齎する傾向がある。

【0045】前記各色のカラークラウドおよびブラックのインクは、被記録媒体(例えば、紙)上での乾燥時間が、5秒以下になる様に、調整されるのが好ましい。乾燥時間が5秒を越えると、不規則な塗りや色調の塗りが発生し、また印刷面に用紙が重なる用紙の裏面にインクが移り不具合が生じる場合がある。前記インクの乾燥時間は、インクの組成を種々代えることによって前記範囲に調整することができる。例えば、乾燥時間が長い場合は、インクに含有される揮発性溶剤や、前記一般式(2)で表される化合物の添加量を増加することによって、乾燥時間を短縮化できる。尚、ここでいう乾燥時間とは、前記各色のカラークラウドおよびブラックのインク

(9)

特開2001-49159

15

の各々を用いて、インクジェット装置によりベタ画像を記録し、印字終了から、記録したベタ画像上に紙を重ねても画像が転写されないまでの時間をいう。

【0046】前記各色のカラークリーンおよびブラックのインクは、例えば、以下の方法により作製することができる。前記一般式(1)で表される化合物を所定濃度の水系溶媒中に、所定の顔料を添加し、十分攪拌後、分散機を用いて分散を行う。分散機としては、各種の攪拌装置および分散装置を使用することができる。例えば、コロイドミル、フロッグジェットミル、スラッシュミル、ハイスピードディスペンサー、ボールミル、アトライター、サンドミル、サンドグラインダー、ウルトラフアインミル、アイガーモーターミル、ダイノミル、パールミル、アジタミル、コボルミル、3本ロー、2本ロー、エクストリューダー、ニーダー、マイクロナミル、ラボラトリホモジナイザー、超音波ホモジナイザー、高圧ホモジナイザー等が挙げられる。これらは、単独で用いても、組み合わせて用いてもよい。中でも、超音波ホモジナイザーおよび高圧ホモジナイザー等の分散メディア(ガラス、セラミック、金属等のボール、あるいはビーズ等)が不要な分散機を用いると、分散メディアと分散溶媒との摩擦により、摩擦不純物が顔料分散液やインク中に大粒に混入するのを防止できるので好ましい。また、分散機として、超音波ホモジナイザーを用いる場合は、真空引き、加温、市販の脱泡/脱気装置等により脱泡、脱気を行ってから分散するのが好ましい。尚、分散メディアを使用する分散機を使用する場合は、顔料を分散した後、混入した無機不純物を除去する工程を実施するのが好ましい。

【0047】前記分散機を用いて、顔料を水系溶媒に分散した後、過心分離等で粗大粒子を除去するのが好ましい。その後、所望により、水溶性有機溶剤および添加剤等を加えて、さらに攪拌混合し、その後濾過して、インクを調製することができる。また、水系溶媒中に、一般式(1)で表される化合物とともに、所望により水溶性有機溶剤および添加剤を加えて、攪拌混合した後、顔料を添加して、前記分散機を用いて分散し、インクを調製してもよい。この場合も、インクを調製後、過心分離、ろ過等により粗大粒子を除去するのが好ましい。さらに、顔料の高濃度分散液を調製し、これを希釈して、インクを調製してもよい。

【0048】本発明のカラークリーンセットは、インクジェット記録装置内に搭載され、画像番号に応じてエネルギーを供給することによって、溶媒となって吐出し、被記録媒体の所定の位置に留滞することにより、フルカラーの画像を記録し得る。本発明のカラークリーンセットは、特に、熱インクジェット方式のインクジェット記録方法に使用するために適している。熱インクジェット方式とは、インクを加熱して気泡を形成し、該気泡を成長させることによって生じる圧力を利用してインクの液滴

16

を、ノズルから被記録媒体の所定の位置に飛翔させ、画像を形成する方式である。従来の水性インク(顔料を色材として用いたインク)を用いた場合は、ノズルの目詰まり等が発生し易く印字安定性の面で課題があったが、本発明のカラークリーンセットでは、ノズルの目詰まり等の問題は低減されている。さらに、色間の滲み等が発生し難く、2次色の発色性に優れたフルカラー画像を形成できる。

【0049】本発明のカラークリーンセットは、熱インクジェット方式の中でも、特に、複数のバブル印加により、各々のインクに熱エネルギーを作用させる方式のインクジェット記録方法に用いられるのが好ましい。本発明のカラークリーンセットを用いた場合に、前記複数のバブル印加による方式が好ましい理由については、以下の様に説明される。複数のバブル印加により各々のインクに熱エネルギーを供給すると、1個のインクの液滴を安定に形成することができ、単一のバブル印加による熱エネルギーを供給するよりも、液滴を飛翔させる際に生じるインクの温度変化が緩やかになる。その結果、前記一般式(1)で表される化合物と、インク中に分散している顔料粒子との相互作用により維持し得る。従って、インク中の顔料の分散性が不安定化するのを抑制することができる。また、前記一般式(1)で表される化合物による、被記録媒体へのインクの過度の浸透、および被記録媒体上での顔料粒子の移動を減少させることができる。その結果、画像の色合いに生じる滲みをより低減することができる。さらに、被記録媒体上で、顔料が不均一に蓄積するのを防止することができる。2以上のカラークリーンによる2次色の発色性がより向上するものと推定される。

【0050】本発明のカラークリーンセットを用いて画像を形成する場合、吐出させる液滴1個(1ドロップ)当たりのインクの重量が50ng以下となるように、吐出量を調整すると、より高画質の画像を形成できるので好ましい。特に、1ドロップ当たりのインクの重量は、25ng以下であるのがより好ましく、1~1.5ngであるのがさらに好ましい。本発明のカラークリーンセットは、各色のカラークリーンおよびブラックのインクを、前記装置の液滴ヘッドから吐出することにより、各インクが有する発色性を損なわずに、より高画質で且つ高濃度の画像を形成することができる。

【0051】本発明のカラークリーンセットを構成している各色のカラークリーンおよびブラックのインクは、例えば、記録ヘッドを備えたインクカートリッジに充填される。該カートリッジは、インクジェット記録装置内部のカートリッジホルダーに装着される。カートリッジ内部に充填された各々のインクは、入力される画像番号に応じて加熱され、ヘッドから液滴となって吐出し、被記録媒体の所定の位置に留滞することによって、画像を形成する。

(10)

特開2001-49159

17

【0052】図1に、熱インクジェット方式のインクジェット記録装置に用いられる記録ヘッドの一例を示す。図1(B)は上面図、図1(C)は正面図、図1(A)は図1(B)、(C)の点線a-bに沿った断面図である。尚、図1において、矢印A方向は高さ方向を、矢印B方向は奥行き方向を、矢印C方向は低さ方向をそれぞれ示す。記録ヘッド10は、シリコンで形成された直方体状の本体12を備えている。この本体12には、高さ方向(矢印A方向)と平行であり、且つ上面12Aから本体12の高さ方向の略中央まで達する第1流路14が形成されている。また、本体12には、奥行き方向(矢印B方向)と平行であり、且つ正面12Bから第1流路14の手前まで達する直方体状の切欠き12Cが形成されている。切欠き12Cの奥行き側には、奥行き方向(矢印B方向)と平行であり、且つ切欠き12Cと第1流路14とを连通するための流路16が形成されている。

【0053】さらに、本体12には、奥行き方向(矢印B方向)と平行であり、切欠き12Cと連続する位置に、第2流路18が形成されている。この第2流路18の正面形状は三角形になっており、また第2流路18の奥行き方向の底さは切欠き12Cの奥行き方向の底さよりも若干長く形成されている。また、本体12には、高さ方向(矢印A方向)と平行とされ、且つ流路16の正面12C側と第2流路18の正面12Cとは反対側とを连通する流路20が形成されている。また、切欠き12Cには、ポリミド樹脂で形成された直方体状のはめ込み部22がはめ込まれ、エポキシ樹脂により固定されている。このはめ込み部22には、第2流路18の下で、且つはめ込み部22の奥行き方向の略中央部の位置に直方体状の切欠き22Aが形成されており、切欠き22A内には図示しないコントロールに接続された加熱手段としての発熱体24が配設されている。

【0054】本発明のカラーインクセットは、第1流路14、流路16、20、及び第2流路18がインク流路を形成しており、第2流路18の正面12B側が吐出口26となっている。そして、インク流路を流れるインクは第2流路18の下方に配設された発熱体24に加熱され、これによりインク液滴が形成されて、吐出口26より吐出される。尚、発熱体24の加熱は、画像信号に応じて図数のパルスを印加することにより行うことができる。また、ノズルの目詰まり防止のために、記録を行わないときに、インク液滴を予備吐出させてもよい。

【0055】本発明のカラーインクセットは、通常の熱インクジェット記録装置に適用できることは勿論、インクの紙への定着を補助するためのヒーター等を搭載した記録装置、および中間板や換板を搭載し、中間体にインクを印せ、紙等の被記録媒体に転写する手段を備えた記録装置にも適用することができる。

【0056】本発明のカラーインクセットを用いて画像

18

を形成するのに前後して、被記録媒体上に画像線に、もしくは被記録媒体上の全面に、定着剤を含有する水性液体を吐出させる工程を実施してもよい。前記工程は、本発明のカラーインクセットを構成している各インクが被記録媒体上に到達する前、後、同時のいずれか、もしくは複数の組み合わせの順番で記録できる。この様に、定着剤を含有する液体を被記録媒体の表面の全部または一部に吐出させることにより、インクからなる画像を被記録媒体上に安定的に定着できるので好ましい。

【0057】前記定着剤としては、各種の水溶性ポリマー、およびポリマーエマルションが挙げられ、中でも、アクリル系ポリマー、ポリエステル、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリウレタン等が好ましい。各インク中に含有される顔料が親水性官能基を有する場合は、定着剤としては該親水性官能基と結合する官能基を有するポリマーを使用するのが好ましく、カチオン性基を有するポリマーであるのがさらに好ましい。カチオン性基を有するポリマーとしては、カチオン性の官能基を有するモノマー、例えばN、N-ジメチルアミノエチルメタクリレート、N、N-ジメチルアミノエチルアクリレート、N、N-ジメチルアミノメタアクリルアミド、N、N-ジメチルアミノアクリルアミド、ビニルピリジン、ビニルピロリドン等を少なくとも含有する共重合体または単独重合体や、ポリエチレンイミン、ポリアミン類、ポリアミド類等が好ましい。また、定着剤は、無機物と多価カチオンを含有しているのが好ましい。前記定着剤を含有する水性液体は、界面活性剤を含有しているのが好ましく、表面張力が $20 \sim 39 \text{ mN/m}$ 、粘度が $1.5 \sim 5 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ であるのが画像の乾燥性の点で好ましい。

【0058】前記定着剤を含有する水性液体以外にも、水分散性樹脂ポリマー、界面活性剤等を含有する水性液体を被記録媒体に塗布してもよい。また、上記の定着剤成分をあらかじめ含有する被記録媒体(例えば、処置紙)を用いることも有効であり好ましい。

【0059】

【実施例】以下、実施例を挙げて、本発明を更に詳細に説明するが、本発明は以下の実施例によって限定されるものではない。

【原料分散液1の調製】「CAB-O-ET300」(キャボット社製)を原料濃度10重量%に水で希釈してから、 $8000 \text{ rpm}$ で30分間遠心処理して、原料分散液を得た。この原料分散液をドライアップして原料の重量分を算出し、原料濃度が8重量%になるように純水を加え、原料分散液1を調製した。

【原料分散液2の調製】「Microjet Black CW-1」(オリエント化学工業社製)を、原料濃度10重量%に水で希釈してから、 $8000 \text{ rpm}$ で30分間遠心処理して、原料分散液を得た。この原料分散液をドライアップして原料の重量分を算出し、原料濃度

(11)

特開2001-49159

19

20

が8重量%になるように純水を加え、顔料分散液2を調製した。

【0060】

【顔料分散液3の調製】  
 スチレン/メタクリル共重合体 17.4重量部  
 (共重合比50/50mol、重量平均分子量7500)  
 NaOH 4重量部  
 (鹼価に対し95%中和)  
 純水 78.6重量部  
 上記成分を約50℃に加熱して攪拌して、溶解後、ボアサイズ1μmのメンブランフィルターでろ過して、分散液水溶液を得た。次に、該分散液水溶液30重量部に対して、純水190重量部を加え攪拌後、カーボンブラック(「Monarch 880」、キャボット社製)30重量部を攪拌しながら加え、30分間攪拌後、超音波ホモジナイザー(出力300W)で30分間処理した。

【0061】

【顔料分散液4の調製】  
 スチレン/アクリル共重合体 8.7重量部  
 (共重合比40/60mol、重量平均分子量8500)  
 NaOH 2.1重量部  
 (鹼価に対し95%中和)  
 純水 89.2重量部  
 前記成分を約50℃に加熱して攪拌、溶解後、ボアサイズ1μmのメンブランフィルターでろ過し、分散液水溶液を得た。該分散液水溶液30重量部に対して、純水190重量部を加え攪拌後、シアン顔料(C. I. Pigment Blue 15:3)30重量部を攪拌しながら加え、30分間攪拌後、超音波ホモジナイザー(出力300W)で30分間処理した。純水を50重量部を加え攪拌後、8000rpmで30分間遠心分離処理することにより顔料分散液を得た。この顔料分散液をドライアップして顔料の重量分を算出し、顔料濃度が8重量%になるように純水を加え、顔料分散液4を得た。

【0062】【顔料分散液5の調製】前記顔料分散液4の調製において、用いたシアン顔料をマゼンタ顔料(C. I. Pigment Red 122)に代えた以外は、顔料分散液4の調製と同様にして顔料分散液5を得た。

【顔料分散液6の調製】前記顔料分散液4の調製において、用いたシアン顔料をイエロー顔料(C. I. Pigment Yellow 55)に代えた以外は、顔料分散液4の調製と同様にして顔料分散液6を得た。

【0063】【顔料分散液7の調製】前記顔料分散液4の調製において、超音波ホモジナイザーによる分散時間を10分間に変更し、さらに遠心分離の処理条件を5000rpmで20分間に変更した以外は、顔料分散液4の調製と同様にして顔料分散液7を得た。

【顔料分散液8の調製】前記顔料分散液5の調製において、超音波ホモジナイザーによる分散時間を10分間に変更し、遠心分離の処理条件を5000rpmで20分間に変更した以外は、顔料分散液5の調製と同様にして顔料分散液8を得た。

【顔料分散液9の調製】前記顔料分散液6の調製において、超音波ホモジナイザーによる分散時間を10分間に変更し、遠心分離の処理条件を5000rpmで20分間に変更した以外は、顔料分散液6の調製と同様にして顔料分散液9を得た。

【0064】  
 【顔料分散液10の調製】前記顔料分散液6の調製において、超音波ホモジナイザーによる分散時間を10分間に変更し、遠心分離の処理条件を5000rpmで20分間に変更した以外は、顔料分散液6の調製と同様にして顔料分散液10を得た。

【顔料分散液11の調製】

前記顔料分散液1

ジエチレングリコール

炭素

「サーフィノール465」

(前記一般式(1)で表される化合物：m+n=10)

純水

前記成分を混合攪拌後、ボアサイズ2μmのメンブランフィルターで濾過してブラックインク1を得た。

【ブラックインク2の調製】

前記顔料分散液2

62.5重量部

20重量部

6重量部

1重量部

10.5重量部

【0065】

62.5重量部



(12)

特開2001-49159

21

22

ジエチレングリコール  
 ジエチレングリコールモノブチルエーテル  
 尿素  
 「サーフィノール104」  
 (前記一般式(1)で表される化合物:  $m+n=0$ )  
 純水

20重量部  
 4.5重量部  
 6重量部  
 0.2重量部  
 6.8重量部

上記成分を混合攪拌後、ポアサイズ2  $\mu$ mのメンブレン  
 フィルターで濾過してブラックインク2を得た。

【0066】

【ブラックインク3の調製】  
 前記原料分散液3  
 ジエチレングリコール  
 イソプロピルアルコール  
 尿素  
 「サーフィノール465」  
 (前記一般式(1)で表される化合物:  $m+n=0$ )  
 純水

62.5重量部  
 1.5重量部  
 3重量部  
 6重量部  
 0.1重量部  
 13.4重量部

前記成分を混合攪拌後、ポアサイズ2  $\mu$ mのメンブレン  
 フィルターで濾過してブラックインク3を得た。

【0067】

【ブラックインク4の調製】  
 前記原料分散液2  
 ジエチレングリコール  
 尿素  
 「サーフィノール485」  
 (前記一般式(1)で表される化合物:  $m+n=30$ )  
 純水

62.5重量部  
 20重量部  
 6重量部  
 3重量部  
 8.5重量部

前記成分を混合攪拌後、ポアサイズ2  $\mu$ mのメンブレン  
 フィルターで濾過してブラックインク4を得た。

【0068】

【シアニンク1の調製】  
 前記原料分散液4  
 ジエチレングリコール  
 尿素  
 「サーフィノール465」  
 (前記一般式(1)で表される化合物:  $m+n=10$ )  
 純水

37.5重量部  
 20重量部  
 6重量部  
 1重量部  
 3.5重量部

前記成分を混合攪拌後、ポアサイズ2  $\mu$ mのメンブレン  
 フィルターで濾過してシアニンク1を得た。

【イエローインク1の調製】前記シアニンク1の調製  
 において、前記原料分散液4を前記原料分散液6に代え  
 た以外は、シアニンク1の調製と同様にしてイエロー  
 インク1を得た。

【0070】

【0069】【マゼンタインク1の調製】前記シアニン  
 ク1の調製において、前記原料分散液4を前記原料分  
 散液5に代えた以外は、シアニンク1の調製と同様に  
 してマゼンタインク1を得た。

40

【シアニンク2の調製】  
 前記原料分散液4  
 ジエチレングリコール  
 尿素  
 「サーフィノール455」  
 (前記一般式(1)で表される化合物:  $m+n=10$ )  
 「サーフィノール485」  
 (前記一般式(1)で表される化合物:  $m+n=30$ )  
 純水

31.3重量部  
 20重量部  
 6重量部  
 1重量部  
 1.5重量部  
 40.2重量部

前記成分を混合攪拌後、ポアサイズ2  $\mu$ mのメンブレン  
 フィルターで濾過してシアニンク2を得た。

(13)

特開2001-49159

23

【0071】「マゼンタインク2の調製」前記シアンインク2の調製において、前記顔料分散液4を前記顔料分散液5に代えた以外は、シアンインク2と同様にマゼンタインク2を得た。

【イエローインク2の調製】前記シアンインク2の調製

【シアンインク3の調製】

前記顔料分散液4

ジエチレングリコール

尿素

純水

前記成分を混合攪拌後、ボアサイズ2 $\mu$ mのメンブレンフィルターで濾過してシアンインク3を得た。

【0073】「マゼンタインク3の調製」前記シアンインク3の調製において、前記顔料分散液4を前記顔料分散液5に代えた以外は、シアンインク3と同様にマゼンタインク3を得た。

【イエローインク3の調製】前記シアンインク3の調製において、前記顔料分散液4を前記顔料分散液6に代えた以外は、シアンインク3と同様にイエローインク3を得た。

【0074】「シアンインク4の調製」前記シアンインク1の調製において、前記顔料分散液4を前記顔料分散液7に代えた以外は、シアンインク1と同様にシアンインク4を得た。

【マゼンタインク4の調製】前記シアンインク1の調製において、前記顔料分散液4を前記顔料分散液8に代えた以外は、シアンインク1と同様にマゼンタインク4を得た。

【イエローインク4の調製】前記シアンインク1の調製において、前記顔料分散液4を前記顔料分散液9に代えた以外は、シアンインク1と同様にイエローインク4を得た。

【0075】得られたシアン、マゼンタ、イエローの各カラーインクおよびブラックインクについて、以下の様にして種々の物性を測定した。

(1) インク表面張力

23℃、55%RHの環境において、ウィルヘルミー型

24

において、前記顔料分散液4を前記顔料分散液6に代えた以外は、シアンインク2と同様にイエローインク2を得た。

【0072】

462.5重量部

20重量部

6重量部

11.5重量部

表面張力計を用いて測定した。

(2) インク粘度

「レオマット115」(Contraves製)を測定装置として用いた。得られた各インクを測定容器に入れ、前記測定装置に装填し、温度23℃、せん断速度1400s<sup>-1</sup>で測定した。

(3) インク導電率

導電率計AOE-40-3302(DKK社製)を用いて、温度23℃で測定した。

(4) インクpH

温度23℃の環境において、ガラスpH電極を用いて測定した。

(5) 数平均粒子径

分散粒子の粒子径を、マイクロトラックUPA粒度分析計9340(Leeds & Northrup社製)を用い、インクを希釈しないで測定した。尚、測定時に入力するパラメーターとして、粘度には被測定インクの粘度を、分散粒子の密度には顔料の密度を使用した。

(6) 0.5 $\mu$ m以上の粒子数

Accusizer™ 770 Optical Particle Sizer(Particle Sizing Systems社製)を測定装置として用い前述の方法で測定した。

(1)～(6)の測定結果は以下の表1に示す。

【0076】

【表1】

40

50

(14)

特開2001-49159

25

26

	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	細線の幅平均 線字径(mm)	インク露出量 (mN/m)	インク粘度 (mPa·s)	インク導電率 (S/m)	インクpH	0.5d <sub>50</sub> 以上の 粒子数 (×10 <sup>10</sup> /g)
ブラックインク1	—	0.2	27	30	2.5	0.03	8.2	4.1
ブラックインク2	—	0.04	22	35	2.9	0.07	7.1	3.0
ブラックインク3	—	0.02	28	48	2.7	0.08	9.3	9.7
ブラックインク4	—	0.8	22	39	2.8	0.08	7.2	2.9
シアニング1	0.33	—	39	32	2.1	0.02	8.4	9.9
シアニング2	1.0	—	38	30	2.1	0.02	8.4	5.9
シアニング3	—	—	38	48	2.0	0.03	8.3	8.0
シアニング4	1.0	—	64	48	2.1	0.03	8.3	10.2
マゼンタインク1	0.33	—	18	33	2.3	0.04	8.6	9.1
マゼンタインク2	1.0	—	19	29	2.1	0.05	8.5	2.9
マゼンタインク3	—	—	18	49	2.1	0.05	8.6	3.5
マゼンタインク4	1.0	—	68	49	2.0	0.04	8.6	9.5
イエローインク1	0.33	—	20	32	2.2	0.03	8.0	5.5
イエローインク2	1.0	—	21	30	2.0	0.04	8.5	8.1
イエローインク3	—	—	20	48	2.0	0.04	8.5	5.3

20

【0077】次に、図示されたインクを用いて、下記表2に示す各色の組み合わせからなるカラーインクセットを調製し、下記に示す仕様のインクジェット印字装置1およびインクジェット印字装置2いずれかのインクカートリッジに充填し、(7)～(10)の試験を実施した。評価結果を下記表3に示す。尚、下記表2中、各欄の数字は、用いた各インクの番号または用いたインクジェット印字装置の番号を示す(例えば、実施例1では、ブラックインク1、シアニング1、マゼンタインク1、イエローインク1のカラーインクセットを用い、インクジェット印字装置1により画像を形成した)。

・インクジェット印字装置1

熱インクジェット方式

標称ドット数: プレバリス0.75 μs、メインバリス

2.0 μs

1ドロップの液滴量39 ng

・インクジェット印字装置2

熱インクジェット方式

シグナルバリス印字: バリス幅2.75 μs

1ドロップの液滴量39 ng

【0078】

【表2】

	ブラックインク	シアニング	マゼンタインク	イエローインク	印字装置
実施例1	1	1	1	1	1
実施例2	2	1	1	1	1
実施例3	3	1	1	1	1
実施例4	1	2	2	2	1
実施例5	2	2	2	2	1
実施例6	3	2	2	2	1
実施例7	1	1	1	1	2
比較例1	1	3	3	3	1
比較例2	1	3	3	3	2
比較例3	2	4	4	4	2
比較例4	4	1	1	1	2

【0079】(7) コーゲーションテスト

ヘッドの1ノズル当たり総計1×10<sup>6</sup>バリスを噴射し、FX-L紙(富士ゼロックス社製)上でのドット径の低下、およびドット位置ズレを調べ、以下の基準で評価を行った。

(7-1) ドット径変動

○・・・ドット径変動が、初期に対し5%未満であった。

△

△・・・ドット径変動が、初期に対し5%以上10%未満であった。

80

(15)

特開2001-49159

27

×・・・ドット往復動作、初期に対し10%以上であった。

(7-2) 位置ズレ

○・・・位置ズレは認められなかった。

△・・・位置ズレは若干認められたが許容できる範囲であった。

×・・・位置ズレが著しかった。

【0080】(8) 色調濃み

F X-L紙(富士ゼロックス社製)に対し、上記印字装置を用いてブラックインクとイエローインク、シアンインクとイエローインク、マゼンタインクとイエローインクが隣接するようにベタ画像を印字し、色調濃みの濃みについて官能評価を実施した。

○・・・色調の濃みは認められなかった。

△・・・色調の濃みは若干認められたが許容できる範囲であった。

×・・・色調の濃みが著しかった。

【0081】(9) 2次色評価

F X-L紙(富士ゼロックス社製)に対し、上記印字装置を用いて、イエローインクとシアンインクを各々10

28

0%の画素密度で印字して、グリーンのベタ画像を形成した。同様にマゼンタインクとイエローインク、マゼンタインクとシアンインクで2次色画像を形成した。これらの2次色画像に対し目視で官能評価を実施した。

○・・・均一で良好な2次色に発色した。

△・・・発色ムラは若干認められたが、許容できる範囲であった。

×・・・不均一で発色ムラが著しかった。

【0082】(10) 乾速性評価

前記印字テストと同様にF X-L紙(富士ゼロックス社製)に対し、各々のインクでベタ画像を印字して、印字画像の上から別のF X-L紙を重ね、さらに上から100g/cm<sup>2</sup>の荷重をかけ、重ねた紙にインクが転写されなくなるまでの時間を測定し、以下の基準で評価した。

○・・・5秒以下であった。

△・・・5秒を超え10秒未満であった。

×・・・10秒以上であった。

【0083】

【表3】

	(7)カラーインキテスト		(8)色調濃み	(9)2次色評価	(10)乾速性評価
	ドット往復動作	位置ズレ			
試験例1	○	○	○	○	○
試験例2	○	○	○	○	○
試験例3	○	○	△	○	○
試験例4	○	○	○	○	○
試験例5	○	○	○	○	○
試験例6	○	○	○	○	○
試験例7	△	○	○	△	○
試験例8	○	×	×	×	×
試験例9	△	×	×	×	×
試験例10	△	△	△	×	○
試験例11	○	○	×	△	△

【0084】

【発明の効果】本発明によれば、熱インクジェット方式に使用した場合も、色調濃みがなく2次色の発色に優れ、かつ十分な印字安定性を有するとともに、充分なインクジェット記録特性を有するインクジェット記録用カラーインクセットを提供することができる。また、本発明によれば、高画質なフルカラー画像を安定的に形成し得る画像記録方法を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の画像記録方法に用いられ得るインクジェット記録装置の記録ヘッドの概略図である。

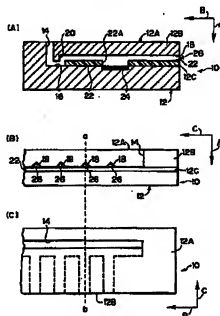
【符号の説明】

- 10 記録ヘッド
- 12 本体
- 14 第1流路
- 16 連通路
- 18 第2流路
- 20 連通路
- 22 はめ込み部
- 24 発熱体
- 26 吐出口

(19)

特開2001-49159

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 橋本 健  
 神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロ  
 ックス株式会社内

Fターム(参考) 2C066 BA04 FC02  
 2B088 BA04 BA53 BA55 BA59 BA62  
 4J039 AB07 BC12 BB01 CA00 EA15  
 BA16 EA17 BA19 EA42 EA46  
 EA47 EA48 CA24

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-183920

(43)Date of publication of application : 16.07.1996

(51)Int.Cl.

C09D 11/00

(21)Application number : 07-184028

(71)Applicant : DAINIPPON INK & CHEM INC

(22)Date of filing : 20.07.1995

(72)Inventor : TABAYASHI ISAO  
ITO HIROYUKI

(30)Priority

Priority number : 06266836    Priority date : 31.10.1994    Priority country : JP

## (54) WATER-BASED INK FOR INK-JET RECORDING AND PRODUCTION THEREOF

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the ink having the advantages of a resin-dispersed water-based ink such as printing quality, exhibiting excellent dispersion stability, free from nozzle-clogging trouble and exhibiting stable ink-jet ejection characteristics by dispersing a resin self-dispersible in water and containing a colorant in an aqueous medium.

CONSTITUTION: This water-based ink is produced by mixing (A) an organic solvent solution of a self-dispersible resin obtained by neutralizing at least a part of the acid group of (i) a synthetic resin having an acid value of 50-280 with (ii) a base (preferably an alcohol amine) with (B) a colored resin solution containing a colorant dispersed or dissolved in the solution and (C) an aqueous medium containing water as an essential component, subjecting the mixture to phase-conversion emulsification to obtain colored resin particles containing the component B enclosed in the component A and dispersed in the component C and finally removing the solvent from the resulting dispersion liquid. Preferably, the component (i) is a copolymer of (meth)acrylic acid and a monomer such as styrene, having a glass transition temperature of  $\geq 50^{\circ}\text{C}$  and containing  $\geq 60\text{mol}\%$  of the acid value of the component (i) neutralized with the component (ii).

\* NOTICES \*

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.

3. In the drawings, any words are not translated.

---

CLAIMS

---

[Claim(s)]

[Claim 1] A coloring resin particle by which colorant (B) was included with self water dispersibility resin (A) in which it comes to neutralize acid value at least some acid radicals of or more 50 280 or less synthetic resin (a) by a base (b), ink jet recording currently distributing water in an aqueous medium used as an essential ingredient — service water — sex ink.

[Claim 2] The water-based ink for ink jet recording according to claim 1 whose synthetic resin (a) is resin with a glass transition temperature of not less than 50 °C.

[Claim 3] The water-based ink for ink jet recording according to claim 1 which is self water dispersibility resin (A) in which more than 60 mol % of an acid radical of a synthetic resin (a) is neutralized by a base (b).

[Claim 4] The water-based ink for ink jet recording according to claim 1 or 2 which is a copolymer of at least one monomer chosen from a group which a synthetic resin (a) becomes from styrene, substitution styrene, and acrylic ester (meta), and acrylic acid (meta).

[Claim 5] The water-based ink for ink jet recording according to claim 4 whose indispensable monomer components of a synthetic resin (a) are a styrene monomer, an acrylic acid monomer, and a methacrylate monomer.

[Claim 6] The water-based ink for ink jet recording according to claim 5 whose indispensable monomer component percentage of a synthetic resin (a) is styrene monomer 60 – 90-mol %, the acrylic acid monomer 5 – 15-mol % and methacrylate monomer 5 – 25-mol %.

[Claim 7] The water-based ink for ink jet recording according to claim 1, 2, or 3 whose base (b) is alcohol amine.

[Claim 8] The water-based ink for ink jet recording according to claim 1 which furthermore contains a water soluble organic solvent as drying inhibitor.

[Claim 9] The water-based ink for ink jet recording according to claim 8 whose water soluble organic solvent as drying inhibitor is glycerin.

[Claim 10] A coloring resin solution which colorant (B) distributed or dissolved in an organic solvent solution of self water dispersibility resin (A) in which at least some acid radicals of or more 50 280 or less synthetic resin (a) were neutralized for acid value by a base (b), Mix an aqueous medium (C) which uses water as an essential ingredient, perform phase inversion emulsification, distribute a coloring resin particle which made colorant (B) include by this resin (A) in an aqueous medium (C), and it ranks second, A manufacturing method of a water-based ink for ink jet recording characterized by what said organic solvent is removed for from obtained aqueous dispersion liquid.

---

[Translation done.]

\* NOTICES \*

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

DETAILED DESCRIPTION

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application]this invention -- ink jet recording -- service water -- the ink jet recording by which self water dispersibility resin containing colorant was distributed in detail in the aqueous medium about sex ink -- service water -- it is related with sex ink.

[0002]

[Description of the Prior Art]When the ink for ink jet recording is divided roughly, it has oily ink and a water-based ink, but oily ink has a problem a bad smell and in respect of toxicity, and is becoming in use [ a water-based ink ].

[0003]However, since many of conventional water-based inks used water soluble dye as colorant, they had the fault that a water resisting property and lightfastness were bad. Since the color was dissolving with the molecular level, when printed on what is called regular papers, such as a copy paper currently generally used in the office, the bleeding called mustache-like feathering was produced and remarkable deterioration of printing quality had been caused.

[0004]In order to improve the above-mentioned fault, what is called water pigment ink is proposed variously in the past. For example, the pitch powder type ink which includes colorant as ink, or resin dissolution type polymeric latex or the microcapsule which distributed carbon black and an organic color using water soluble resin as a binder and dispersing agent is proposed [ various ].

[0005]A resin dissolution type water-based ink tended to produce the unusual injection by the ink viscosity rise near a nozzle, and the worst nozzle blinding in connection with the moisture evaporation of ink. Since water soluble resin was used, a water resisting property was not able to say that it was enough.

[0006]There is an advantage of a pitch powder type water-based ink having comparatively few viscosity rises accompanying the moisture evaporation of ink, and excelling in a water resisting property. The ink composition which specifically contains the urethane polymer latex which contained the color in JP,58-45272.A, In JP,62-95366.A, polymer and fat dye are dissolved into a water-immiscible organic solvent, The ink containing the color which evaporated the solvent and was included in the polymer particle after mixing with the solution which furthermore contains a surface active agent and making it emulsify is proposed, The manufacturing method of the coloring agent aqueous suspension by the interfacial tension between the organic solvent at the time of encapsulation and water being 10 dynes or less in JP,62-254833.A is proposed, Although the recording ink containing the coloring matter macro encapsulated similarly, etc. are proposed in JP,1-170672.A, It was not necessarily enough, and the dispersion stability of the coloring resin dispersed matter obtained by them had large foaming under the influence of the surface-active agent used at the time of encapsulation, and was not necessarily enough. [ of the jetting properties of the ink jet ] a common minute capsule in JP,3-221137.A, a manufacturing method for the same, and its use, although it carries out and the method of forming a minute capsule in a level of 0.1 micrometer or less using the self-dispersibility resin which carries out self-distribution is proposed, There was little resin which can be used since it is limited to a level of 0.1 micrometer or less by the resin which carries out self-distribution, and the ink jet



characteristic of the microcapsule obtained was not necessarily enough.

[0007]

[Problem(s) to be Solved by the Invention]The issue which this invention tends to solve, without killing the feature of the pitch powder type water-based ink excellent in printing quality, a water resisting property, and lightfastness, the ink jet recording which the coloring resin particle which has the ink jet jetting properties which are excellent in dispersion stability, and do not have nozzle blinding, either, and were stabilized, and by which colorant was included with self water dispersibility resin distributed in the aqueous medium — service water — it is in providing sex ink.

[0008]

[Means for Solving the Problem]This invention persons came to solve this invention, as a result of repeating research wholeheartedly, in order to solve the above-mentioned technical problem.

[0009]In acid value, at least some acid radicals of or more 50 280 or less synthetic resin (a) this invention Namely, a base (b), A coloring resin particle by which colorant (B) was included with self water dispersibility resin (A) which it comes to neutralize by alcohol amine preferably, ink jet recording currently distributing water in an aqueous medium (C) used as an essential ingredient, and an aqueous medium which contains a water soluble organic solvent as drying inhibitor preferably — service water — sex ink is provided.

[0010]A coloring resin solution in which colorant (B) distributed or dissolved this invention in an organic solvent solution of self water dispersibility resin (A) in which at least some acid radicals of or more 50 280 or less synthetic resin (a) were neutralized for acid value by a base (b), Mix an aqueous medium (C) which uses water as an essential ingredient, perform phase inversion emulsification, distribute a coloring resin particle which made colorant (B) include by this resin (A) in an aqueous medium (C), and it ranks second, A manufacturing method of a water-based ink for ink jet recording characterized by what said organic solvent is removed for from obtained aqueous dispersion liquid is provided.

[0011]A coloring microcapsule which consists of a coloring resin particle which made colorant (B) include by water dispersibility resin (A) distributes a water-based ink for ink jet recording of this invention in an aqueous medium which uses water as an essential ingredient.

[0012]As for this water dispersibility resin (A), the acid value is or more 50 280 or less synthetic resin (a), and at least some [ the ] acid radicals are neutralized by base (b), i.e., an alkaline neutralizer.

[0013]When acid value of a synthetic resin (a) is less than 50, the moisture powder stability of an obtained color particle is not enough, It is easy to produce condensation in the case of neutralization by a base of water dispersibility resin which dissolved in an organic solvent when acid value exceeded 280. Since it is easy to produce nozzle blinding when it adds in water, and some resin dissolves, as an object for ink jet recording, acid value of water-dispersion resin is or more 50 280 or less range, and ranges of it are 70-250 preferably.

[0014]Although it is especially a carboxylic acid group, a sulfonic group, a sulfinic acid group, etc., for example and is not limited as an acid radical of a synthetic resin (a), a carboxyl group is common and gives good self water dispersibility resin.

[0015]As a glass transition temperature of this synthetic resin (a), even if it is less than 50 \*\*, the fixability of a character after printing to a recording form is good, but. If it takes into consideration improving nozzle blinding and storage stability further, glass transition temperature is preferred and not less than 50 \*\* of not less than 60 \*\* things are more preferably preferred as an object for ink jet recording.

[0016]As such a synthetic resin (a), as long as it has satisfied the above-mentioned characteristic, anything may be sufficient, but. Styrene or substitution styrene like alpha-methylstyrene, acrylic acid methyl ester, Acrylic ester, such as acrylic acid ethyl ester, acrylic acid butylester, and 2-ethylhexyl acrylate ester, At least one or more monomeric units chosen from methacrylic acid ester, such as methacrylic acid methylester, methacrylic acid ethyl ester, methacrylic acid butylester, and 2-ethylhexyl methacrylate, A copolymer including at least one or more monomeric units chosen from acrylic acid and methacrylic acid is preferred. As an indispensable monomer component of self water dispersibility resin (A), still more preferably A

styrene monomer, It is a copolymer which uses an acrylic acid monomer and a methacrylate monomer, When especially percentage of these indispensable monomer components is 5-25 mol of 60-90 mol of styrene monomer % and 5-15 mol of acrylic acid monomer % and methacrylate monomer %, an outstanding coloring resin particle which does not have nozzle blinding as an object for ink jet recording is made possible.

[0017]Although there is no restriction in particular also about the molecular weight range of said resin (a), a thing of or more 1000 100,000 or less molecular weight is more preferred. Of course, as long as self water dispersibility resin obtained from this resin forms a stable coloring resin particle in combination with an aqueous medium, it is not limited to in particular these, and two or more kinds may be mixed and used simultaneously.

[0018]A base (b) neutralizes an acid radical of the synthetic resin (a), namely, neutralization by an alkaline neutralizer, It is necessary to neutralize to such an extent that water dispersibility resin does not dissolve in water, as long as it is a grade which is not dissolved, an alkaline neutralizer may be added superfluously, but it is preferred to neutralize more than 60 mol % of an acid radical of a synthetic resin (a). A coloring resin particle obtained as a neutralization index is more than 60 mol % is a particle, and excellent in dispersion stability.

[0019]The amount of the self water dispersibility resin (A) used will not be specified especially if an effect in this invention is attained, but its quantity which will be 0.5 to 20 % of the weight in water color ink obtained eventually is preferred.

[0020]As a base (b) and a (alkaline neutralizer), for example Sodium hydroxide, Hydroxide of alkaline metals, such as a potassium hydrate and lithium hydroxide, ammonia, It is usable in alcohol amines, such as triethanolamine, diethanolamine, N-methyldiethanolamine, etc. besides alkalis, such as triethylamine and morpholine, and especially use of alcohol amine is preferred. Ink for ink jet recording in which it excelled more that it was alcohol amine in the dispersion stability of a coloring resin particle (B), and nozzle blinding by particle condensation accompanying evaporation of moisture or an organic solvent was improved is obtained.

[0021]Although methods of adding a base (b) concerning a synthetic resin (a) which has an acid radical used by this invention, and neutralizing include whether it adds to an organic solvent solution of this resin beforehand or it adds to the hyphrogamy inside of the body when mixing an organic solvent solution and a hyphrogamy object of this resin, and a method, What is necessary is just to choose the best conditions about the adoption.

[0022]Colorant in this invention Carbon black, titanium black, a titanium white, Inorganic pigments and phthalocyanine pigments, such as zinc sulfide and red ochre, monoazo, Although colors, such as fat dye, such as a JISUAZO system, a metallic complex system, monoazo, an anthraquinone system besides organic colors, such as azo pigments, such as a JISUAZO system, a phthalocyanine pigment, and a quinacridone pigment, and a triaryl methane series, and a disperse dye, are used, it is not limited to these. The present state or a gestalt of a solution or dispersion liquid may be [ in addition of these colorant ] sufficient. These colorant exists in a form distributed or dissolved in resin which forms a microcapsule. The amount of this colorant used will not be specified especially if an effect in this invention is attained, but its quantity which will be 0.5 to 20 % of the weight in water color ink obtained eventually is preferred.

[0023]As self water dispersibility resin of this invention, mean particle diameter like JP,3-221137,A does not need to use for a level of 0.1 micrometer or less the self water dispersibility resin which has the dispersion power which carries out self-distribution. In order to form a minute microcapsule, concomitant use of a surface-active agent is not necessarily needed for a water-based ink of this invention.

[0024]In this invention, as for colorant, before distributing in an aqueous medium, it is preferred that you are made to distribute or dissolve into an organic solvent solution which contains self water dispersibility resin beforehand. Namely, may use an agitator and a dispersion device for a synthetic resin (a), a base (b), and colorant (B) under existence of an organic solvent, and it mixes, After performing the dissolution of colorant, or distribution and self water decentralization of a synthetic resin, a glob of a self water dispersibility resin solution containing colorant is distributed in an aqueous medium by mixing coloring resin solution concerned and an aqueous medium.

[0025] In an organic solvent solution containing a synthetic resin (a) generally called a mill base as a suitable manufacturing method in this invention, That which is made to distribute or dissolve colorant, carries out the mixture solution of the base further to this coloring mill base, neutralizes at it, considers it as self-dispersibility resin (the 1st step), is mixed with an aqosity medium which uses water as an essential ingredient by dropping etc. after that, and makes it emulsify, namely, performs phase inversion emulsification (the 2nd step) is good. In this case, although a colored solution which contains self water dispersibility resin in an aqosity medium which uses water as an essential ingredient may be added, it is desirable at a point that aqosity dispersion liquid with more uniform particle diameter [ add / into a colored solution which contains the resin concerned conversely / an aqosity medium ] are obtained. A surface-active agent can be used together depending on necessity, and it can be made to be able to emulsify compulsorily, and can also obtain. However, not using, since a surface-active agent and protective colloid have the tendency to reduce the physical properties of particles obtained eventually is liked. According to the phase inversion emulsification method, since particles which colorant (B) was included by resin (A) and unified are distributed in an aqosity medium, it is desirable.

[0026] As an organic solvent used when dissolving resin, For example, ketone solvent, such as acetone, dimethyl ketone, and methyl ethyl ketone, Alcoholic solvent, such as methanol, ethanol, and isopropyl alcohol, Aromatic system solvents, such as chlorine-based solvents, such as chloroform and a methylene chloride, benzene, and toluene, If resin, such as glycol ether system solvents, such as ester solvent, such as acetic acid ethyl ester, ethylene glycol monomethyl ether, and ethyleneglycol dimethyl ether, and amide, is dissolved, it is usable, but. When a resinous principle is acrylic resin, at least one or more kinds of combination chosen from ketone solvent and alcoholic solvent are good. The amount of this organic solvent used will not be specified especially if an effect in this invention is attained, but its quantity that a weight ratio of a synthetic resin / this organic solvent is set to  $1 / 1 - 1/20$  is preferred.

[0027] A dispersing agent, a plasticizer, an antioxidant, an ultraviolet ray absorbent, etc. may be used for the above-mentioned synthetic resin solution with a solvent, resin, and colorant as an additive agent if needed. Since water used in an aqosity medium mixed with the above-mentioned coloring resin solution uses mainly as jet ink, in order to avoid nozzle blinding, its water of a grade more than ion exchange water is preferred. It is preferred to make it exist in the ink concerned by using a water soluble organic solvent as drying inhibitor for prevention that ink for ink jet recording dries. the drying inhibitor concerned -- the time of phase inversion emulsification -- or what is necessary is just to add in an aqosity medium after emulsification. As this drying inhibitor, an effect of preventing desiccation of ink in an injection nozzle mouth of an ink jet is given, and what has the boiling point more than the boiling point of indifferent water is used. Ethylene glycol conventionally known as such drying inhibitor, Propylene glycol, a diethylene glycol, dipropylene glycol, Polyhydric alcohol classes of a polyethylene glycol, a polypropylene glycol, glycerin, etc., or those alkyl ether. Although there are pyrrolidones, such as N-methyl-2-pyrrolidone and 2-pyrrolidone, amide, dimethylsulfo oxide, imidazolidinone, etc. and it is not limited to these, when glycerin is the main drying inhibitor especially in this invention, a most outstanding dry preventive effect is shown. Although it changes with kinds, although it is suitably chosen from the range of one to 150 weight section to water 100 weight section, when using what used other drying inhibitor together at glycerin and it, ten to 50 weight section is usually preferred for the amount of the drying inhibitor used.

[0028] In order to make ink which carried out jet injection and adhered if needed permeate well in paper, a water soluble organic solvent in which the pervious grant effect is shown as a pervious grant agent may be added to an aqosity medium which makes the above-mentioned water indispensable. Although glycol ether, such as lower alcohol, such as ethanol and isopropyl alcohol, and diethylene glycol N-butyl ether, etc. can be used as this pervious grant agent, it is not limited to these. The amount of pervious grant agent used will not be specified especially if an effect in this invention is attained, but its quantity which will be 0.1 to 10 % of the weight in water color ink obtained eventually is preferred.

[0029] Additive agents, such as a surface-active agent for osmosis on water soluble resin, a pH

adjuster, and distribution, defoaming and paper, an antiseptic, and a chelating agent, can be added to a water-based ink of this invention if needed. It is better to add, when mixing a self water dispersibility resin solution and an aqueous medium containing colorant, or to add after those mixing, even if it adds these additive agents in an aqueous medium beforehand, but to avoid addition of an additive agent after the last filtration preferably.

[0030] A water-based ink for ink jet recording in this invention is preferably obtained by a phase inversion emulsification method, as described above. That is, a coloring mill base which colorant distributed or dissolved in a solution containing a synthetic resin (a) neutralized by a base (b) as the 1st step is created. An encapsulation process of obtaining a water dispersibility resin particle which includes colorant is carried out by mixing with an excessive amount of aqueous media a coloring mill base obtained in the 1st step as the 2nd step. If in charge of manufacture of the water-based ink concerned — as the 3rd step — ink jet recording — service water — in order to improve the dispersion stability of capsule particles in sex ink, it is preferred to put in a deliquoring process of removing an organic solvent used at a mill base process of the 1st step. Water may be removed if required in this deliquoring process. Of course, this process of the 3rd step may be skipped depending on the case. After a process of the 2nd or a three-stage is completed, it is preferred to perform a process of removing large diameter particles by filter filtration, centrifugal separation, etc.

[0031]

[Example] Next, an example and a comparative example are given and this invention is explained still more concretely. The "part" in the following examples expresses a "weight section."

(Example 1 of a mill base)

Carbon black 20-copy styrene acrylic acid resin 20 copies (styrene / methyl methacrylate / butyl acrylate / acrylic acid / 2-ethylhexyl acrylate = 60/20/10/7/3; molecular weight 20,000, acid value 55, and glass transition temperature of 68 \*\*)

A methyl-ethyl-ketone 60 copy glass bead 150 copy compound is milled with a paint shaker for 4 hours, and it is methyl-ethyl-ketone 30-copy isopropyl alcohol. 40 copies were added, contents were taken out and 170 copies of mill base solutions were obtained.

(Example 2 of a mill base)

Carbon black 20-copy styrene acrylic acid resin 20 copies (methyl styrene / methacrylate / methacrylic acid / 2-ethylhexyl acrylate = 59/15/15/11; molecular weight 40,000, acid value 100, and glass transition temperature of 60 \*\*)

A methyl-ethyl-ketone 60 copy glass bead 150 copy compound is milled with a paint shaker for 4 hours, and it is methyl-ethyl-ketone 30-copy isopropyl alcohol. 40 copies were added, contents were taken out and 170 copies of mill base solutions were obtained.

(Example 3 of a mill base)

Carbon black 20-copy styrene acrylic acid resin 20 copies (styrene / acrylic acid / methacrylic acid = 65/10/25; molecular weight 45,000, acid value 241, and glass transition temperature of 116 \*\*)

A methyl-ethyl-ketone 50 copy glass bead 150 copy compound is milled with a paint shaker for 4 hours, and it is methyl-ethyl-ketone 40-copy isopropyl alcohol. 40 copies were added, contents were taken out and 170 copies of mill base solutions were obtained.

(Example 1) Carrying out \*\*\*\*\* stirring of 2.1 copies (about 90% of neutralization index of resin) of N-methyl-diethanolamines at 170 copies of mill bases of the example 1 of a mill base, the mixed liquor of 200 copies of glycerin and 600 copies of ion exchange water was dropped at the speed of 5 ml/m, and the coloring microcapsule was obtained. Methyl ethyl ketone and isopropyl alcohol were distilled off for the obtained capsule liquid using the rotating evaporator, and the last coloring microcapsule water dispersed matter was obtained. Use a 3-micrometer filter for this water dispersed matter — performing a fault — ink jet recording — service water — it was considered as sex ink.

[0032] The microcapsule in the obtained water-based ink had the mean particle diameter of 0.23 micrometer, there is also no aggregate, stable distribution was shown over the long period of time, printing using an ink jet printer was stable, and the obtained printed matter does not have a blot, either and was excellent in waterproof lightfastness.

[0033]As a result of about 100% of a neutralization index adding N-methyldiethanolamine to the resin solution excluding carbon black from the example 1 of a mill base and obtaining dropping and the self-distribution emulsified liquid of resin for water similarly, the mean particle diameter of the dispersed matter was 0.51 micrometer.

(Example 2) Carrying out \*\*\*\*\* stirring of 2.9 copies (about 68% of neutralization index of resin) of N-methyl-diethanolamines at 170 copies of mill bases of the example 2 of a mill base, the mixed liquor of 200 copies of glycerin and 600 copies of ion exchange water was dropped at the speed of 5 ml/m, and the coloring microcapsule was obtained. Methyl ethyl ketone and isopropyl alcohol were distilled off for the obtained capsule liquid using the rotating evaporator, and the last coloring microcapsule water dispersed matter was obtained. add 200 copies of glycerin to this obtained microcapsule water dispersed matter, and use an after-stirring 3-micrometer filter — performing a fault — ink jet recording — service water — it was considered as sex ink.

[0034]The microcapsule in the obtained water-based ink had the mean particle diameter of 0.21 micrometer, there is also no aggregate, stable distribution was shown over the long period of time, printing using an ink jet printer was stable, and the obtained printed matter does not have a blot, either and was excellent in waterproof lightfastness.

[0035]As a result of about 100% of a neutralization index adding N-methyldiethanolamine to the resin solution excluding carbon black from the example 2 of a mill base and obtaining dropping and the self-distribution emulsified liquid of resin for water similarly, the mean particle diameter of the dispersed matter was 0.52 micrometer.

(Example 3) The mixed liquor of 80 copies of glycerin and 300 copies of ion exchange water was dropped at the speed of 5 ml/m, adding and stirring 11.7 copies (about 100% of neutralization index of resin) of triethanolamines at 170 copies of mill bases of the example 3 of a mill base, and the coloring microcapsule precursor liquid (condensation dispersed matter) was obtained. The obtained capsule precursor liquid was distributed for 1 hour using the paint shaker which makes a glass bead dispersion media, the mixed liquor of 80 copies of glycerin and 300 copies of ion exchange water was dropped at the speed of 5 ml/m after that, and capsule liquid was obtained. use a 1.2-micrometer filter after distilling off methyl ethyl ketone and isopropyl alcohol for the obtained capsule liquid using a rotating evaporator and obtaining the last coloring microcapsule water dispersed matter — performing a fault — ink jet recording — service water — it was considered as sex ink.

[0036]The microcapsule in the obtained water-based ink had the mean particle diameter of 0.10 micrometer, there is also no aggregate, stable distribution was shown over the long period of time, printing using an ink jet printer was stable, and the obtained printed matter does not have a blot, either and was excellent in waterproof lightfastness.

[0037](Comparative example 1) 60 copies of glycerin is added to the microcapsule water dispersed matter of Example 6 (48.5% of triethylamine neutralization index) using the resin A-3 (acid value: an equivalent for the solid content 40) of JP,3-221137,A. After stirring, it filtered using a 3-micrometer filter, and it was considered as the ink for ink jet recording. The microcapsule in the obtained water-based ink had the mean particle diameter of 0.7 micrometer, the aggregate which can be viewed at the bottom of a container in long-term storage existed, and printing using an ink jet printer was unstable.

[0038](Comparative example 2) Resin of the example 3 of a mill base uses styrene acrylic resin with a [ styrene monomer / acrylic acid monomer / methacrylate monomer =55/15 / 30; acid value 310, and glass transition temperature ] of 119 \*\* instead, Although encapsulation was tried by the same method as Example 3 of having formed the mill base and having added 16.5 copies (about 100% of neutralization index of resin) of triethanolamines to 170 copies of this mill base, the microcapsule which condensed in the middle of distance and was stabilized with the diameter of a particle was not obtained.

[0039]

[Effect of the Invention]The water-based ink for ink jet recording of this invention makes possible the ink jet jetting properties which are excellent in dispersion stability, and do not have nozzle blinding, either, and were stabilized, without killing the feature of the pitch powder type water-based ink excellent in printing quality, a water resisting property, and lightfastness.

---

[Translation done.]

## 刊行物 2

(18) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許公開公報番号

特開平8-183920

(43) 公開日 平成8年(1996)7月10日

(51) Int. Cl.<sup>4</sup>

C 0 9 D 11/00

識別記号

P S Z

庁内監理番号

P 1

技術表示箇所

【添付書類】

6  085

審査請求 未請求 請求項の数10 OL (全 8 頁)

(21) 出願番号 特開平7-184028

(22) 出願日 平成7年(1995)7月20日

(31) 優先権主張番号 特開平6-269835

(32) 優先日 平6(1994)10月31日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000002886

大日本インキ化学工業株式会社

東京都板橋区板下3丁目35番02号

(72) 発明者 田林 康

埼玉県入野市水町6-2-15

(72) 発明者 伊藤 真行

北海道札幌市香江町内国100-1

(74) 代理人 弁理士 高橋 勝利

(54) 【発明の名称】 インクジェット記録用水性インク及びその製造方法

(57) 【要約】

【解決手段】 酸度が5.0以上2.80以下で、酸基の60モル%以上がアルカリ性中和剤により中和されている自己水分散性樹脂に内包された着色剤からなる着色樹脂粒子(30顔料粒子)が分散したインクジェット記録用水性インク。

【効果】 本発明のインクジェット記録用水性インクは、印刷品質・耐水性・耐光性に優れた樹脂分散型インクの増長を要することなく、分散安定性に優れ、かつノズル目詰まりもなく、安定したインクジェット噴射特性を可能にする。

(2)

特開平8-183920

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 樹脂が50以上280以下の合成樹脂(a)の少なくとも一部の樹脂が塩基(b)で中和されてなる自己水分散性樹脂(A)によって着色剤(B)が内包された着色樹脂粒子が、水を必須成分とする水性媒体中に分散していることを特徴とするインクジェット記録用水性インク。

【請求項2】 合成樹脂(a)が、ガラス転移温度50℃以上の樹脂である請求項1記載のインクジェット記録用水性インク。

【請求項3】 合成樹脂(a)の樹脂の60モル%以上が塩基(b)で中和されている自己水分散性樹脂(A)である請求項1記載のインクジェット記録用水性インク。

【請求項4】 合成樹脂(a)が、スチレン、置換スチレン、(メタ)アクリル酸エステルからなる群から選ばれる少なくとも一つのモノマーと、(メタ)アクリル酸とを主成分とする請求項1又は2記載のインクジェット記録用水性インク。

【請求項5】 合成樹脂(a)の必須モノマー成分が、スチレンモノマー、アクリル酸モノマー、メタアクリル酸モノマーである請求項4記載のインクジェット記録用水性インク。

【請求項6】 合成樹脂(a)の必須モノマー成分組成比率がスチレンモノマー60～90モル%、アクリル酸モノマー5～15モル%、メタアクリル酸モノマー5～25モル%である請求項5記載のインクジェット記録用水性インク。

【請求項7】 塩基(b)が、アルコールアミンである請求項1、2又は3記載のインクジェット記録用水性インク。

【請求項8】 さらに乾燥防止剤としての水溶性有機溶媒を含有する請求項1記載のインクジェット記録用水性インク。

【請求項9】 乾燥防止剤としての水溶性有機溶媒がグリセリンである請求項8記載のインクジェット記録用水性インク。

【請求項10】 樹脂が50以上280以下の合成樹脂(a)の少なくとも一部の樹脂が塩基(b)で中和された自己水分散性樹脂(A)の有機溶剤溶液中に着色剤(B)が分散して溶解した着色樹脂溶液と、水を必須成分とする水性媒体(c)とを混合して転写乳化を行い、着色剤(B)を樹脂粒子(A)で内包させた着色樹脂粒子を水性媒体(c)中に分散させ、次いで、得られた水性分散液から前記有機溶媒を除去することを特徴とするインクジェット記録用水性インクの製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明はインクジェット記録用水性インクに關し、詳しくは、着色剤を含有する自己水分

散性樹脂が水性媒体中に分散されたインクジェット記録用水性インクに關する。

## 【0002】

【従来の技術】 インクジェット記録用インクは大別するに油性インクと水性インクがあるが、油性インクは臭気・毒性の面で問題があり、水性インクが主流となつてゐる。

【0003】 しかしながら、従来の水性インクの多くは着色剤として水溶性染料を用いているため耐水性や耐光性が悪いという欠点を有していた。また、染料が分子レベルで溶解しているため、オフィスで一般に使用されているコピー用紙などのいわゆる普通紙に印刷すると藍染のフェザリングと呼ばれるブリードを生じて著しい印刷品質の低下を招いていた。

【0004】 上記欠点を改良するためにいわゆる水性の顔料インクが過去に種々に提案されており、例えば、バインダー-分散剤として水溶性樹脂を用いてカーボンブラックや有機顔料を分散させた樹脂溶剤型のインクやポリマーラテックスあるいはマイクロカプセルとして着色剤を内包する樹脂分散型のインクが各種提案されている。

【0005】 樹脂溶剤型の水性インクは、インクの水分蒸発に伴いノズル付近のインク粘度上昇による異常噴射や、組織ノズル目詰まりを生じ易かった。また、水溶性樹脂を用いているために耐水性が十分とはいへなかった。

【0006】 樹脂分散型の水性インクは、インクの水分蒸発に伴う粘度上昇は比較的少なく、また耐水性に優れるという利点がある。具体的に、特開第58-45272号公報では染料を含有したウレタンポリマーラテックスを含むインク組成物、特開第62-95366号公報では水不溶性有機溶媒中にポリマーと油性染料を溶解し、さらに表面活性剤を含む水溶液と混合して乳化させた後に溶媒を蒸発してポリマー粒子中に内包させた染料を含むインクが提案され、特開第62-254833号公報ではカプセル化時の有機溶媒と水との間の界面張力を10ダイン以下にすることによる着色剤水性相潤滑の製造法が提案され、特開第1-170672号公報では同様にマイクロカプセル化した色素を含有する記録液等が提案されているが、それらで得られた着色樹脂分散物の分散安定性は必ずしも十分ではなく、またカプセル化時に使用する界面活性剤の影響で泡立ちが大きくなり、インクジェットの噴射特性が必ずしも十分ではなかった。また、特開第3-22137号公報では、一般的な微小カプセルおよびその製造方法ならびにその用途がとして、0.1 $\mu$ m以下の水準に自己分散する自己分散性樹脂を用いて微小カプセルを形成する方法が提案されているが、0.1 $\mu$ m以下の水準に自己分散する樹脂に限定されるために使用できる樹脂が少なく、また得られるマイクロカプセルのインクジェット特性は必ずしも十分ではなかった。



(3)

特開平8-183920

## 【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明が解決しようとする課題は、印刷品質、耐水性・耐光性に優れた樹脂分散型水性インクの特長を殺すことなく、分散安定性に優れ、かつノズル目詰まりもなく、安定したインクジェット噴射特性を有する、着色剤が自己水分散性樹脂によって内包された着色樹脂粒子が水性媒体中に分散した、インクジェット印刷用水性インクを提供することにある。

## 【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、上記の課題を解決するために製造研究を重ねた結果、本発明を解決するに至った。

【0009】即ち、本発明は、樹脂が50以上280以下の合成樹脂(a)の少なくとも一部の樹脂が塩基(b)、好ましくはアルコールアミンで中和されてなる自己水分散性樹脂(A)によって着色剤(B)が内包された着色樹脂粒子が、水を必須成分とする水性媒体(c)、好ましくは溶解防止剤としての水溶性有機溶媒を含む水性媒体中に分散していることを特徴とするインクジェット印刷用水性インクを提供する。

【0010】また、本発明は、樹脂が50以上280以下の合成樹脂(a)の少なくとも一部の樹脂が塩基(b)で中和された自己水分散性樹脂(A)の有機溶剤溶液に着色剤(B)が分散又は溶解した着色樹脂溶液と、水を必須成分とする水性媒体(c)とを混合して転相乳化を行い、着色剤(B)を樹脂(A)で内包させた着色樹脂粒子を水性媒体(c)中に分散させ、次いで、得られた水性分散液から前記有機溶媒を除くことを特徴とするインクジェット印刷用水性インクの製造方法を提供する。

【0011】本発明のインクジェット印刷用水性インクは、着色剤(B)を水分散性樹脂(A)で内包させた着色樹脂粒子からなる着色マイクロカプセルが水を必須成分とする水性媒体中に分散したものである。

【0012】かかる水分散性樹脂(A)は、その樹脂が50以上280以下の合成樹脂(a)で、その少なくとも一部の樹脂が塩基(b)、即ちアルカリ性の中和剤によって中和されたものである。

【0013】合成樹脂(a)の樹脂が50未満の場合は、得られた着色剤粒子の水分散安定性が十分ではなく、また樹脂が280を超える場合には有機溶媒に溶解した水分散性樹脂の塩基による中和の際に凝集を生じ易く、また水に添加した際に一部の樹脂が溶解することによってノズル目詰まりを生じ易いことから、インクジェット印刷用としては水分散性の樹脂の樹脂は、50以上280以下の範囲で、好ましくは70〜250の範囲である。

【0014】合成樹脂(a)の樹脂としては、例えばカルボン酸基、スルホン酸基、スルフィオン酸基等であって特に限定されるものではないが、このうちカルボキシル基は一般的であり、良好な自己水分散性樹脂を与える。

【0015】またこの合成樹脂(a)のガラス転移温度としては、50℃未満であっても記録後の印刷後の文字の定着性は良好であるが、ノズル目詰まりや貯蔵安定性を更に高めることを考慮するとガラス転移温度が好ましくは50℃以上、より好ましくは80℃以上のものがインクジェット印刷用として好適である。

【0016】このような合成樹脂(a)としては、上記特性を満足していればどれも良いが、スチレンあるいはα-メチルスチレンのような置換スチレン、アクリル酸メチルエステル、アクリル酸エチルエステル、アクリル酸ブチルエステル、アクリル酸2-エチルヘキシルエステル等のアクリル酸エステル、メタクリル酸メチルエステル、メタクリル酸エチルエステル、メタクリル酸ブチルエステル、メタクリル酸2-エチルヘキシル等のメタクリル酸エステルから選ばれる少なくとも一つ以上のモノマー単位と、アクリル酸、メタクリル酸から選ばれる少なくとも一つ以上のモノマー単位を含む共重合体であり、特にこれら必須モノマー成分の構成比率がスチレンモノマー60〜90モル%、アクリルモノマー5〜15モル%、メタクリルモノマー5〜25モル%である場合にはインクジェット印刷用としてノズル目詰まりのない優れた着色樹脂粒子を可能とする。

【0017】前記樹脂(a)の分子重量についても特に制限はないが1000以上10万以下の分子重量のものがより好ましい。勿論、かかる樹脂から得られた自己水分散性樹脂が水性媒体との組み合わせで安定な着色樹脂粒子を形成するものであれば、これらに特に限定されるものではなく、同時に2種類以上を混合して使用しても良い。

【0018】前記した合成樹脂(a)の樹脂を塩基(b)によって中和する、即ちアルカリ性中和剤による必要は、水分散性樹脂が水に溶解しない程度に中和する必要がある、溶解しない程度であればアルカリ性中和剤を過剰に加えても良いが、合成樹脂(a)の樹脂の80モル%以上を中和するのが好ましい。中和率が80モル%以上であると、得られる着色樹脂粒子は微細かつ分散安定性に優れている。

【0019】自己水分散性樹脂(A)の使用量は、本発明における効果を達成すれば特に規定されないが、最終的に得られる水性インク中で、0.5〜20重量%となるような量が好ましい。

【0020】塩基(b)(アルカリ性中和剤)としては、例えば水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム等のアルカリ金属の水酸化物、アンモニア、トリエチルアミン、モルホリン等の塩基性物質の塩、トリエタノールアミン、ジエタノールアミン、N-メチルピペリジン等のアルコールアミンが使用可能であ

(4)

特開平8-183920

5

り、特にアルコールアミンの使用が好ましい。アルコールアミンであると、より着色樹脂性（B）の分散安定性に優れ、また水分や有機溶剤の蒸発に伴う粒子凝集によるノズル詰まりが改良されたインクジェット記録用インクが得られる。

【0021】本発明で使用される陰基を有する合成樹脂（a）にかかると塩基（b）を添加して中和する方法としては、予め樹脂の有機溶媒溶液に添加するか、該樹脂の有機溶媒溶液と水媒体とを混合する際に水媒体中に添加するかの方法があるが、その採用については最も良い条件を選択すればよい。

【0022】本発明での着色剤は、カーボンブラック、チタンブラック、チタンホワイト、酸化亜鉛、ベンガラ等の無機顔料やフタロシアニン顔料、モノアゾ系、ジスアゾ系等のアゾ顔料、フタロシアニン顔料、キナクリドン顔料等の有機顔料のほか、モノアゾ系、ジスアゾ系、金属錯体系、アントラキノン系、トリアリルメタン系等の染料や分散染料等の染料が用いられるが、これらに限定されるものではない。これらの着色剤の添加にあたっては、その量または濃度又は分散性の形態でもよい。これらの着色剤はマイクロカプセルを形成している樹脂の中に分散又は溶解する形で存在する。かかる着色剤の使用量は、本発明における効果を達成すれば特に限定されないが、最終的に得られる水性インク中で0.5〜20重量%となるような量が好ましい。

【0023】本発明の自己分散性樹脂としては、特開平3-221137号公報のような平均分子量が0.1μm以下の水中に自己分散する分散性を有する自己分散性樹脂を用いる必要はない。また、微小なマイクロカプセルを形成するために、本発明の水溶性インクには必ずしも界面活性剤の使用は必要としない。

【0024】本発明では、着色剤は水性媒体中に分散される前に予め自己分散性樹脂を含む有機溶剤溶液中に分散または溶解せしめられるのが好ましい。即ち、有機溶剤の存在下に合成樹脂（a）、塩基（b）及び着色剤（B）を攪拌機や分散機を用いてよく混合して、着色剤の溶液又は分散と合成樹脂の自己分散化を行った後、当該着色剤溶液と水性媒体とを混合することによって着色剤を含む自己分散性樹脂溶液の濃度が水性媒体中に分散される。

【0025】本発明において好適な製造方法としては、一般にはミルペースと呼ばれる合成樹脂（a）を含む有機溶剤溶液中に、着色剤を分散又は溶解せしめおき、この着色ミルペースに更に塩基を混合溶解し、中和して自己分散性樹脂とし、（第1段階）、その後、滴下等で水を必要成分とする水性媒体と混合して乳化させる。即ち転相乳化を行なう（第2段階）のがよい。この場合、水を必要成分とする水性媒体中に、自己分散性樹脂を含む着色剤を加えても良いが、適に当該樹脂を含む着色剤溶液中に水性媒体を加えるほうが、均一な粒子の水性

分散液が得られる点で好ましい。必要によっては界面活性剤を用いて、強制的に乳化させて得ることもできる。しかしながら界面活性剤や保護コロイドは最終的に得られる粒子の物性を低下させる傾向があるので用いないことが好まれる。転相乳化法によれば、着色剤（B）が樹脂（A）に内包され、一体化した粒子が水性媒体中に分散されるので好ましい。

【0026】樹脂を溶解する際に用いられる有機溶剤としては、例えばアセトン、ジメチルケトン、メチルエチルケトン等のケトン系溶剤、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール等のアルコール系溶剤、クロロホルム、塩化メチレン等の塩素系溶剤、ベンゼン、トルエン等の芳香族系溶剤、酢酸エチルエステル等のエステル系溶剤、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル等のグリコールエーテル系溶剤、アミド類等樹脂を溶解させるものであれば使用可能であるが、樹脂成分がアクリル系樹脂の場合にはケトン系溶剤とアルコール系溶剤から選ばれる少なくとも1種類以上の組み合わせが良い。かかる有機溶剤の使用量は、本発明における効果を達成すれば特に限定されないが、合成樹脂/有機溶剤の重量比が1/1〜1/20となるような量が好ましい。

【0027】上記合成樹脂溶液には、添加剤として、必要に応じて分散剤、増粘剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤等を溶剤、樹脂、着色剤と共に用いても良い。上記着色剤溶液と混合される、水性媒体において用いる水は、主としてジェットインクとして用いるため、ノズル詰まりを回避するためにイオン交換水以上のグレードの水が好ましい。またインクジェット記録用インクが乾燥するのを防止するためには、水性有機溶剤を乾燥防止剤として当該インク中に存在させておくのが好ましい。当該乾燥防止剤は、転相乳化時あるいは乳化後に、水性媒体中に添加すれば良い。かかる乾燥防止剤としては、インクジェットの噴射ノズル口でのインクの乾燥を防止する効果を与えるものであり、通常水の沸点以上の沸点を有するものも使用される。そのような乾燥防止剤としては、従来知られているエチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、グリセリン等の多価アルコール類またはそれらのアルキルエーテル類、N-メチル-2-ピロリドン、2-ピロリドン等のピロリドン類、アミド類、ジメチルスルホキシド、イミダゾリジン等があり、これらに限定されるものではないが、特に本発明においてはグリセリンがメインの乾燥防止剤の場合に最も優れた乾燥防止効果を示す。乾燥防止剤の使用量は、樹脂に対して1〜15重量部の範囲から適宜選択されるが、グリセリン及びそれ以外の乾燥防止剤を用いたものを使用する場合には10〜50重量部が好適である。

60

(5)

特開平8-183920

【0028】また、上記水必須とする水性媒体には、必要に応じてジェット噴射して付着したインクを紙によりより透過させるために、透過性付与剤として透過性付与効果を示す水性有機溶媒を加えてもよい。かかる透過性付与剤としてはエタノール、イソプロピルアルコール等の低級アルコール、ジエチレングリコール-N-ブチルエーテル等のグリコールエーテル等を用いることができるが、これらに限定されるものではない。透過性付与剤の使用量は、本発明における効果を達成すれば特に規定されないが、最終的に得られる水性インク中で0.1〜10重量%となるような量が好ましい。

【0029】本発明の水性インクには、必要に応じて水溶性樹脂、pH調整剤、分散・消泡・紙への透過のための界面活性剤、防腐剤、キレート剤等の添加剤を加えることができる。これら添加剤は、予め水性媒体中に添加しても、着色剤を含む自己分散性顔料溶液と水性媒体とを混合するときに添加しても、また、それらの混合後に添加してもよいが、好ましくは最終の過後の添加剤の添加は避けたいほうがよい。

【0030】本発明でのインクジェット記録用水性インクは、前記したような好ましくは転写性化によって得られる。即ち、第1段階として樹脂(b)で中和された合成樹脂(a)を含む溶液に着色剤が分散または溶解した白色ミルベースを添加する。第2段階として、第1段階で得られた白色ミルベースを濃縮剤の水性媒体と混合させることにより、着色剤を内包する水分散性複合粒子を得るカプセル化工程を実施する。当該水性インクの製造にあたっては、第3段階として、インクジェット記録用水性インク中のカプセル粒子の分散安定性を高めるために、第1段階のミルベース工程で用いた有機溶媒を除去する脱溶媒工程を入れるのが好ましい。この脱溶媒工程において必要な水を除去してもよい。また勿論、この第3段階の工程は場合によっては省くこともある。尚、第2または第3段階の工程が終了した後、フィルターを通す通心分離等で大粒複合粒子を除去する工程を行うことが好ましい。

【0031】

【実施例】次に実施例及び比較例を挙げて本発明を更に具体的に説明する。尚、以下の実施例における「部」は「重量部」を表す。

(ミルベース例1)

カーボンブラック 20部  
スチレン/アクリル酸共重合体 20部  
(スチレン/メタクリル酸メチル/アクリル酸/ブチル/アクリル酸/アクリル酸 2-エチルヘキシル = 60/20/10/1/1/3; 分子重2万・酸価55・ガラス転移温度68℃)  
メチルエチルケトン 60部  
ガラスビーズ 150部  
の配合物をベントンシェーカーで4時間攪拌し、

メチルエチルケトン 30部  
イソプロピルアルコール 40部  
を加えて内容物を取り出し、ミルベース溶液170部を得た。

(ミルベース例2)

カーボンブラック 20部  
スチレン/アクリル酸共重合体 20部  
(スチレン/メタクリル酸メチル/メタクリル酸/アクリル酸 2-エチルヘキシル = 50/15/15/1; 分子重4万・酸価100・ガラス転移温度60℃)  
メチルエチルケトン 60部  
ガラスビーズ 150部  
の配合物をベントンシェーカーで4時間攪拌し、メチルエチルケトン 30部  
イソプロピルアルコール 40部  
を加えて内容物を取り出し、ミルベース溶液170部を得た。

(ミルベース例3)

カーボンブラック 20部  
スチレン/アクリル酸共重合体 20部  
(スチレン/アクリル酸/メタクリル酸 = 65/10/25; 分子重4万5千・酸価241・ガラス転移温度116℃)  
メチルエチルケトン 50部  
ガラスビーズ 150部  
の配合物をベントンシェーカーで4時間攪拌し、メチルエチルケトン 40部  
イソプロピルアルコール 40部  
を加えて内容物を取り出し、ミルベース溶液170部を得た。

(実施例1) ミルベース例1のミルベース170部にN-メチルピペリジン-N-オキシド2.1部(樹脂の中和率90%相当)を加えて攪拌し、グリセリン200部とイオン交換水600部の混合液を毎分5mlの速度で滴下し、白色マイクログラブルを得る。得られたカプセル液をロータリーエバポレーターを用いてメチルエチルケトンとイソプロピルアルコールを留去し、最終の白色マイクログラブル水分散物を得た。この水分散物を3μmフィルターを用いてろ過を行い、インクジェット記録用水性インクとした。

【0032】得られた水性インク中のマイクログラブルは0.23μmの平均粒子径を有しており、産生物もな長期間にわたって安定な分散を示し、インクジェットプリンターを用いた印字は安定しており、得られた印刷物は染みもなく、耐光性に優れていた。

【0033】ミルベース例1からカーボンブラックを除いた溶液にN-メチルピペリジン-N-オキシドを中和率100%相当加入、同様にして水を滴下、樹脂の自己分散液を得た結果、分散物の平均粒子径は0.51μmであった。

(6)

特開平8-183920

10

【実施例2】ミルベース例2のミルベース170部にN-メチルエタノールアミン2.9部(樹脂の中和率68%相当)を加えて攪拌しながら、グリセリン200部とイオン交換水600部の混合液を毎分5mlの速度で滴下し、着色マイクログラフセルを得た。得られたカプセル液をロータリーエバポレーターを用いてメチルエチルケトンとイソプロピルアルコールを留去し、最終の着色マイクログラフセル水分散液を得た。この得られたマイクログラフセル水分散液にグリセリン200部を加え、攪拌後3 $\mu$ mフィルターを用いてろ過を行い、インクジェット記録用水性インクとした。

【0034】得られた水性インク中のマイクログラフセルは、0.21 $\mu$ mの平均粒子径を有しており、墨染物もなく長期にわたって安定な分散を示し、インクジェットプリンターを用いた印字は安定しており、得られた印刷物は滲みもなく、耐水耐光性に優れていた。

【0035】ミルベース例2からカーボンブラックを除いた樹脂溶液にN-メチルエタノールアミンを中和率100%相当に加え、同様にして水を滴下、樹脂の自己分散乳化液を得た結果、分散物の平均粒子径は0.52 $\mu$ mであった。

【実施例3】ミルベース例3のミルベース170部にトリエタノールアミン11.7部(樹脂の中和率100%相当)を加え、攪拌しながらグリセリン80部とイオン交換水300部の混合液を毎分5mlの速度で滴下し、着色マイクログラフセル前駆液(墨染分散液)を得た。得られたカプセル前駆液をガラスビーズを分散メディアとするペイントシェーカーを用いて1時間分散し、その後グリセリン80部とイオン交換水300部の混合液を毎分5mlの速度で滴下しカプセル液を得た。得られたカプセル液をロータリーエバポレーターを用いてメチルエチルケトンとイソプロピルアルコールを留去し、最終の着色マイクログラフセル水分散液を得た後、1.2 $\mu$ mフ

ィルターを用いてろ過を行い、インクジェット記録用水性インクとした。

【0036】得られた水性インク中のマイクログラフセルは0.10 $\mu$ mの平均粒子径を有しており、墨染物もなく長期にわたって安定な分散を示し、インクジェットプリンターを用いた印字は安定しており、得られた印刷物は滲みもなく、耐水耐光性に優れていた。

【0037】(比較例1)特開平3-221137号公報の樹脂A-3(樹脂:固形分相当40)を用いた実施例6(トリエタノールアミン中和率48.5%)のマイクログラフセル水分散液にグリセリン60部を加え、攪拌した後3 $\mu$ mフィルターを用いてろ過を行い、インクジェット記録用インクとした。得られた水性インク中のマイクログラフセルは0.7 $\mu$ mの平均粒子径を有しており、長期の保管では容器の底に目視可能な墨染物が存在しており、インクジェットプリンターを用いた印字は不安定であった。

【0038】(比較例2)ミルベース例3の樹脂の代わりにスチレン/ノーマー/アクリル酸/ノーマー/メタクリル酸/ノーマー=55/15/30;酸価310・ガラス転移温度119℃のスチレン/アクリル樹脂を用いて、ミルベース化し、このミルベース170部にトリエタノールアミン16.5部(樹脂の中和率100%相当)を加えた。実施例3と同様の方法でカプセル化を試みたが、行状の途中で墨染物で凝集して安定したマイクログラフセルは得られなかった。

【0039】

【発明の効果】本発明のインクジェット記録用水性インクは、印刷品質・耐水性・耐光性に優れた高分散型水性インクの特徴を兼することなく、分散安定性に優れ、かつノズル目詰まりもなく、安定したインクジェット噴射特性を可能にする。

40

50

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-007961

(43)Date of publication of application : 11.01.2000

---

(51)Int.Cl.

C09D 11/00

---

(21)Application number : 10-171423

(71)Applicant : DAINIPPON INK & CHEM INC

(22)Date of filing : 18.06.1998

(72)Inventor : TABAYASHI ISAO  
INOUE SADAHIRO  
OSHIMA OSAMU  
NOGAWA KYOKO  
DOI RITSUKO

---

## (54) AQUEOUSINK COMPOSITION

### (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain an aq. ink composition being a dispersion of a colored resin particle which is a coloring agent included in a film forming resin in an aq. medium and excellent in dispersion stability, causing no nozzle clogging and no blurring on a recording medium such as an ordinary paper, or the like, and capable of high concn. recording.

SOLUTION: This aq. ink compsn. contains less than 5 mass % of resin particle (C) having a glass transition temp. of not lower than 10° C but lower than 60° C in an ink which disperses a colored resin particle containing a coloring agent (B) within a film forming resin (A) comprising a synthetic resin (a) having an acid value and a glass transition temp. of not lower than 60° C in an aq. medium comprising at least water, and anti-drying agent.

\* NOTICES \*

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

CLAIMS

---

[Claim(s)]

[Claim 1]Content in ink in a water-based ink which a coloring resin particle by which colorant (B) was included with film-forming resin (A) in which glass transition temperature becomes an aqueous medium which consists of water and drying inhibitor from a synthetic resin (a) which has the acid value of not less than 60 \*\* at least is distributing Less than 5 mass %. An aqueous ink composition, wherein glass transition temperature contains not less than 10 \*\* the resin particle below 60 \*\* (C).

[Claim 2]The aqueous ink composition according to claim 1 in which a synthetic resin (a) and glass transition temperature in which glass transition temperature has the acid value of not less than 60 \*\* are characterized by not less than 10 \*\* the resin particle below 60 \*\* (C) being styrene (meta) acrylic acid series resin.

[Claim 3]Claim 1, wherein drying inhibitor is glycerin, an aqueous ink composition of two statements.

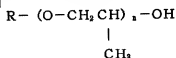
[Claim 4]The aqueous ink composition according to claim 1 to 3, wherein pH of ink is in the range of 7-9.

[Claim 5]The water-based ink according to claim 1 to 4, wherein colorant (B) is paints.

[Claim 6]The aqueous ink composition according to claim 1 to 5 containing a penetrating agent (D) in ink.

[Claim 7]The aqueous ink composition containing a propylene oxide derivative expressed with a general formula below 10 mass % as a penetrating agent (D) in ink according to claim 6.

[Formula 1]



(The inside of a formula and R are an alkyl group of the carbon numbers 1-4, and n= 1-3)

[Claim 8]The aqueous ink composition according to claim 1 to 7 whose ink is an object for ink jet recording.

---

[Translation done.]

\* NOTICES \*

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

DETAILED DESCRIPTION

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the aqueous ink composition in which it is high concentration and a blot makes little ink jet recording possible about a water-based ink, especially the water-based ink for ink jet recording on the surface of a recording medium on which the coloring resin particle containing the colorant included with film formation resin was distributed in the aqueous medium.

[0002]

[Description of the Prior Art] When the ink for ink jet recording is divided roughly, it has oily ink and a water-based ink, but oily ink has a problem a bad smell and in respect of toxicity, and is becoming in use [ a water-based ink ].

[0003] However, since many of conventional water-based inks used water soluble dye as colorant, they had the fault that a water resisting property and lightfastness were bad. Since the color was dissolving with the molecular level, when printed on what is called regular papers, such as a copy paper currently generally used in the office, the bleeding called mustache-like feathering was produced and remarkable deterioration of printing quality had been caused.

[0004] In order to improve the above-mentioned fault, what is called water pigment ink was proposed variously in the past, for example, as a binder and dispersing agent. The pitch powder type ink which includes colorant as ink, or resin dissolution type polymeric latex or the microcapsule which distributed carbon black and an organic color using water soluble resin is proposed [ various ].

[0005] Resin dissolution type pigment dispersion ink tended to produce the unusual injection by the ink viscosity rise near a nozzle, and the worst nozzle blinding in connection with the moisture evaporation of ink. Since water soluble resin was used, the blot in the record paper was not able to say that it was large and a water resisting property was enough.

[0006] In order to prevent a blot of dye ink and resin dissolution type pigment dispersion ink, the thickener of polymers systems, such as alginic acid, the derivative and carboxymethyl cellulose, and gum arabic, is proposed, but. In dye ink, the preventive effect was small, it permeated, since desiccation of the water soluble resin which is dissolving in resin dissolution type pigment dispersion ink was slow, there were few blot preventive effects, and nozzle blinding was not necessarily avoided.

[0007] There is an advantage of a pitch powder type water-based ink having comparatively few viscosity rises accompanying the moisture evaporation of ink, and excelling in a water resisting property. It mixes with the solution which dissolves polymer and fat dye and contains a surface (interface) active agent further in a water-immiscible organic solvent in the ink composition and JP,62-95366,A which specifically contain the urethane polymer latex which contained the color in JP,58-45272,A. A solvent is evaporated after making it emulsify. The color included in the polymer particle. The coloring matter which the included ink was proposed, and the manufacturing method of the coloring agent aqueous suspension by the interfacial tension between the organic solvent at the time of encapsulation and water being 10 dynes or less in JP,62-254833,A was proposed, and was similarly macro encapsulated in JP,1-170672,A. The

recording ink etc. to contain are proposed.

[0008]However, when the surface tension of ink is small, along with the textiles of a recording form, fully [ adhesion with a coloring resin particle and a recording medium (for example textiles of a recording form) ] with carrier fluid of ink. When a coloring resin particle flowed, there was a tendency for feathering to arise or for the recorded image concentration to fall.

[0009]The emulsion of an ultrafine particle is contained in JP.03-79678.A. The ink whose mean particle diameter of a colorant component the becoming ink is a fixed range including paints and a resin emulsion at JP.04-332774.A a resin emulsion unnecessary in paints, a polymers dispersing agent, water, and water in JP.06-145570.A. Although high-definition printing which does not have a blot although the included ink is proposed was obtained, the problem of being easy to produce blinding of a nozzle was not solved.

[0010]

[Problem(s) to be Solved by the Invention]. This invention will be solved. the technical problem to carry out is not obtained even if it uses conventional resin dissolution type pigment ink, pitch powder type pigment ink, and the ink that used the emulsion together to paints --- excelling in dispersion stability --- and ink jet recording with be [ no nozzle blinding ] few blots at high concentration --- service water --- it is in providing sex ink.

[0011]

[Means for Solving the Problem]This invention persons came to solve this invention, as a result of repeating research wholeheartedly, in order to solve the above-mentioned technical problem.

[0012]This invention with namely, film-forming resin (A) which becomes an aqosity medium which consists of water and drying inhibitor from a synthetic resin (a) in which glass transition temperature has the acid value of not less than 60 \*\* at least. An aqueous ink composition in which content in ink is characterized by glass transition temperature of less than 5 mass % containing not less than 10 \*\* the resin particle below 60 \*\* (C) into a water-based ink which a coloring resin particle by which colorant (B) was included is distributing.

[0013]In this invention, colorant (B) is included with film-forming resin (A) in which a coloring resin particle consists of a synthetic resin (a) in which glass transition temperature is not less than 60 \*\*, and has acid value.

[0014]In film-forming resin (A) which constitutes a coloring resin particle, although there is no restriction in particular of a kind of the resin concerned, film-forming resin of self water dispersibility is mentioned, for example. As anionic film-forming resin (A), Or more 50 280 or less synthetic resin (a) has preferred acid value, especially in the case of self water dispersibility resin in which it comes to neutralize at least the part by a base (b), outstanding dispersion stability is maintainable, and it can perform printing of a picture which was moreover more excellent in a water resisting property.

[0015]As such resin, although there is no restriction in particular, acrylic acid resin, maleic acid resin, polyester resin, etc. are mentioned, for example. A synthetic resin (a) which has the acid value above-mentioned as film-forming resin (A) for obtaining desirable self water dispersibility resin is most generally styrene (meta) acrylic acid series resin. With an acrylic (meta), both an acrylic and a meta-acrylic are included by this invention.

[0016]Styrene (meta) acrylic acid series resin is the resin to which copolymerization of an acrylic acid series (meta) monomer, for example (meta), acrylic acid, and/or (meta) the acrylic ester was carried out by using a styrene system monomer as an essential ingredient.

[0017]As the resin (a) concerned. \*\*, for example, styrene, Or acrylic ester, such as substitution styrene like alpha-methylstyrene, acrylic acid methyl ester, acrylic acid ethyl ester, acrylic acid butylester, and 2-ethylhexyl acrylate ester, methacrylic acid methylester, methacrylic acid ethyl ester, it is a copolymer including at least one or more monomeric units chosen from methacrylic acid ester, such as methacrylic acid butylester and 2-ethylhexyl methacrylate, and at least one or more monomeric units chosen from acrylic acid and methacrylic acid.

[0018]preferably, glass transition temperature needs to choose not less than 60 \*\* of monomer components so that it may become 70-130 \*\*, and the part twists these copolymers to bridge construction and polyvalent metal of covalent bond nature at least --- ion bridge construction may be carried out.



[0019]Although not less than 10 \*\* the resin particle below 60 \*\* (C) fulfills this condition, and it is [ glass transition temperature ] usable in all, what is chosen from the above-mentioned monomer component can be obtained by homopolymerization or carrying out copolymerization. Although this resin particle (C) may include colorant (B) which is mentioned later, on an effect of this invention, its resin particle which does not contain colorant is more preferred. A commercial emulsion which fulfills conditions may be used.

[0020]although content in particular in inside of ink of a resin particle (C) is not what is limited - a quantity smaller than said coloring resin particulate -- for improving stability more, less than 3 mass % is [ less than 5 mass % ] preferably preferred exceeding 0 mass % exceeding 0 mass %.

[0021]In this invention, it is preferred that glass transition temperature which constitutes a synthetic resin (a) and a resin particle (C) which constitute a coloring resin particle, and in which glass transition temperature has the acid value of not less than 60 \*\* is [ not less than 10 \*\* each resin below 60 \*\* ] styrene (meta) acrylic acid series resin.

[0022]When using as self water dispersibility resin using said synthetic resin (a), at least a part of the acid radical should just neutralize by a base (b). What is necessary is just to neutralize neutralization by a base, i.e., an alkaline neutralizer, to such an extent that self water dispersibility resin obtained does not dissolve in water.

[0023]As a base (b) slack alkaline neutralizer. \*\*, for example, sodium hydroxide, a potassium hydrate, alkalis, such as hydroxide of alkaline metals, such as lithium hydroxide, ammonia, triethylamine, and morpholine, etc. -- especially -- alcohol amines, such as triethanolamine, diethanolamine, and N-methyldiethanolamine, -- ink jet recording -- service water -- it is desirable as sex ink.

[0024]Especially colorant (B) in this invention is what is limited. There is no \*\* and For example, inorganic pigments and phthalocyanine pigments, such as colors, such as aquosity, such as monoazo, a JISUAZO system, a metallic complex system, an anthraquinone system, and a triaryl methane series, or fat dye, and a disperse dye, carbon black, titanium black, a titanium white, zinc sulfide, red ochre. There are organic colors, such as azo pigments, such as monoazo and a JISUAZO system, a phthalocyanine pigment, and a quinacridone pigment. Lightfastness of a color is not necessarily enough and its paints are preferred in respect of lightfastness.

[0025]Although the amount in particular (content) of this colorant (B) used is not specified, its quantity which will be 0.5 to 10 % of the weight in water color ink obtained eventually is preferred.

[0026]Although a method in particular of producing a coloring resin particle by which colorant (B) was included with film-forming resin (A) of this invention is not limited, a more desirable concrete example can be acquired in following steps.

[0027](1) A resin coloring process which distributes or dissolves colorant (B) in a synthetic resin (a) which has acid value at least, and obtains a solid coloring compound.

[0028](2) A suspension process of obtaining colorant suspension which mixes at least water, an organic solvent which dissolves a synthetic resin (a), a base (b), and a solid coloring compound obtained by said resin coloring process, and some resin is dissolving at least by distribution.

[0029](3) A reprecipitation process which deposits a dissolution resinous principle on the colorant surface in colorant suspension obtained at said suspension process.

[0030]A resin coloring process of (1) is a process of distributing or dissolving colorant (B) in a synthetic resin (a) which has acid value at least, and obtaining a solid coloring compound. This process is in a solution or a state by which heat melting was carried out using kneading apparatus known conventionally, for example, such as a roll, a kneader, and a bead mill. It can carry out by dissolving or distributing uniformly a synthetic resin (a) which has acid value, and taking out colorant (B) as solid kneaded material (solid coloring compound) eventually.

[0031]A suspension process of (2) is a process of obtaining colorant suspension which mixes at least water, an organic solvent which dissolves a synthetic resin (a), a base (b), and a solid coloring compound obtained by said resin coloring process, and some resin is dissolving at least by distribution. A base (b) to an organic solvent which dissolves a synthetic resin (a) which has water and acid value for a solid coloring compound obtained by a resin coloring process of (1) as carrier fluid, and a mixed solvent made indispensable in addition, by agitating so that it may

distribute uniformly, A synthetic resin (a) which has the acid value which includes colorant (B) borrows help of an organic solvent and a base, and dissolves or emulsifies [ self-], and colorant suspension in which some of resin concerned is dissolving at least in any case is obtained from the solid coloring compound surface.

[0032]As a stirring method for obtaining suspension, each technique of publicly known common use can adopt, for example, it can be easily suspended besides propeller type stirring wings of one conventional axis using stirring wings and a stirring container of shape according to the purpose.

[0033]Or in obtaining suspension there is no shearing force, when it is only small mere mixed stirring relatively or is comparatively easy to condense colorant (B), it may add to it and, further subsequently distribution may be stabilized more under high shearing force. As for re-condensation of colorant (B), it is preferred to use a bead loess dispersion device etc. which are known for a high voltage homogenizer, a trade name Micro fluidizer, or a nano mizer as a dispersion machine in this case few.

[0034]A reprecipitation process of (3) is a process which deposits the dissolution resinous principle concerned on the colorant surface in colorant suspension obtained at said suspension process. "Reprecipitation" as used in this invention does not mean carrying out separation sedimentation of colorant or the colorant to which the dissolution resin concerned stuck on the colorant surface from a liquid medium of suspension. Therefore, what is obtained at this process is the coloring resin particle aqosity dispersion liquid which not a mere mixture in which a formed element and a liquid component carried out clear separation but colorant in which the dissolution resin concerned stuck to the colorant surface distributed stably to a liquid medium of suspension.

[0035]To the colorant surface in colorant suspension of this suspension process of (2), deposition of dissolution resin, for example, \*\* — it can carry out easily by carrying out by adding water or an aqosity medium which functions on colorant suspension which the resin concerned is dissolving in part at least as a poor solvent to the resin concerned, or carrying out by removing an organic solvent from \*\* colorant suspension.

[0036]Thus, a stable water dispersion of a coloring resin particle by which colorant (B) was included with film-forming resin (A) is obtained, removing further an organic solvent which lives together from an obtained coloring resin particle water dispersion.

[0037]In this manufacturing method, although an organic solvent which dissolves a synthetic resin (a) which has acid value is used, this functions as a good solvent to the resin concerned. As the organic solvent concerned. As opposed to \*\* and the resin concerned. Can choose suitably and For example, aromatic system solvents, such as chlorine-based solvents, such as alcoholic solvent, such as ketone solvent, such as acetone, dimethyl ketone, and methyl ethyl ketone, methanol, ethanol, and isopropyl alcohol, chloroform, and a methylene chloride, benzene, and toluene, It is usable if resin, such as glycol ether system solvents, such as ester solvent, such as acetic acid ethyl ester, ethylene glycol monomethyl ether, and ethyleneglycol dimethyl ether, and amide, is dissolved.

[0038]At least one monomer as which the synthetic resin (a) concerned is chosen from a group which consists of styrene, substitution styrene, and acrylic ester (meta), for example, (Meta) In the case of a copolymer of a constituent containing acrylic acid, at least one or more kinds of combination chosen from alcoholic solvent, such as isopropyl alcohol, mainly as an assistant solvent in ketone solvent, such as methyl ethyl ketone, are good.

[0039]The above-mentioned manufacturing process is applicable also to manufacture of a resin particle (C) of this invention. That is, in a process (2), a resin particle can be similarly obtained by using a synthetic resin (a) instead of a coloring compound obtained at a process (1). At this time, since there are no worries about paints condensation in the case of a resin particle (C) which does not include paints, re dispersion of suspension is usually unnecessary.

[0040]To the above-mentioned aqosity medium, glass transition temperature of this invention can add additive agents if needed in addition to or more 10 resin particle below 60 \*\* (C).

[0041]Drying inhibitor is added not only in an aqueous ink composition for ink jet recording in many cases. In an aqueous ink composition for ink jet recording, an effect of preventing

desiccation of ink in an injection nozzle mouth of an ink jet is given, and what has the boiling point more than the boiling point of indifferent water is used.

[0042] Especially as such drying inhibitor, it is what is limited. Pyrrolidones, such as a polyhydric alcohol class of ethylene glycol, a diethylene glycol, a polyethylene glycol, glycerin, etc. which there is no \*\* and are known conventionally, N-methyl-2-pyrrolidone, and 2-pyrrolidone, amide, dimethylsulfo oxide, It is better to stop in a small quantity, when a most outstanding dry preventive effect is shown when especially glycerin is the main drying inhibitor, and other drying inhibitor uses together with glycerin although it is usable in imidazolidinone etc.

[0043] Although it changes with kinds, and it is suitably chosen from the range of one to 150 weight section to indifferent-water 100 weight section, when using what used other drying inhibitor together at glycerin and it, ten to 50 weight section is preferred for the amount of the drying inhibitor used.

[0044] In order to make better osmosis in print media of not only an aqueous ink composition for ink jet recording but an aqueous ink composition, it is preferred to use an initial complement of a penetrating agent (D) of publicly known common use.

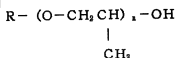
[0045] In order to carry out jet injection and to make adhering ink permeate well in paper, As a penetrating agent (D), water soluble organic solvents and surface-active agents in which the pervious grant effect to a recording form is shown, such as glycol ether, such as lower alcohol, such as ethanol and isopropyl alcohol, and diethylene glycol N-butyl ether, and a propylene glycol derivative, may be added.

[0046] If these penetrating agents are used, while osmosis on a recording form is promoted, a blot will also become large, but when glass transition temperature of this invention uses together not less than 10 \*\* the resin particle below 60 \*\*, quick-drying ink with few blots can be obtained.

[0047] However, among these penetrating agents a high solvent system penetrating agent of the pass-through effect, Glass transition temperature of this invention with film-forming resin (A) which consists of a synthetic resin (a) which has the acid value of not less than 60 \*\*. A coloring resin particle by which colorant (B) was included, and a propylene oxide derivative expressed with the following general formulas as a penetrating agent (D) in ink since especially glass transition temperature swells or is easy to dissolve not less than 10 \*\* the resin particle below 60 \*\* (C) are more preferred.

[0048]

[Formula 2]



(The inside of a formula and R are an alkyl group of the carbon numbers 1-4, and n=1-3)

[0049] Below 5 mass % is [ below 8 mass % ] preferred [  $\text{R}=\text{C}_3\text{H}_7$  and n=1 are preferred also in the above-mentioned general formula, and / the content in the inside of the ink of the penetrating agent / below 10 mass % ], if it can do in respect of stability exceeding 0 mass % exceeding 0 mass %.

[0050] A big improvement effect when glass transition temperature uses together the not less than 10 \*\* resin particle (C) below 60 \*\* and a penetrating agent of the above-mentioned general formula is because a different coloring resin particulate of a unique structure of a microcapsule from conventional one is chosen and it uses by this invention.

[0051] As for an aqueous ink composition containing water of this invention, drying inhibitor, the coloring resin particle concerned, and a resin particle (C), it is preferred to consider it as pH seven to 9 range.

[0052] If pH of ink is smaller than seven, with film-forming resin (A) in which glass transition temperature of this invention consists of a synthetic resin (a) which has the acid value of not less than 60 \*\*. In a water-based ink which is distributing a coloring resin particle by which colorant (B) was included, glass transition temperature may spoil the stability of not less than 10 \*\* the resin particle below 60 \*\* (C).

[0053] If the swelling dissolution of a resin particle (C) will be promoted on the other hand if pH exceeds nine, and it becomes easy to produce nozzle blinding and it becomes further pH ten or more, coat formation resin will dissolve and it will become dispersion stability and a cause of nozzle blinding like conventional resin dissolution type pigment ink in many cases.

[0054] As a pH adjuster of ink, it is usable in the above-mentioned base (b) for raising pH, and usable in hydroxycarboxylic acid, such as carboxylic acid, such as various acid generally known by lowering pH conversely, i.e., acetic acid etc., glycolic acid, and lactic acid, carbonic acid, phosphoric acid, sulfuric acid, etc.

[0055] In addition, additive agents, such as water soluble resin, an antiseptic, and a chelating agent, can be added if needed.

[0056] Although the present state can also be used for an aqueous ink composition of this invention, what made a coloring resin particulate of a submicron order a subject by filtering so that a coarse particle of 1 micrometers or more might not be included and a coarse particle still more suitably over 0.5 micrometer might not be included suitably — ink jet recording — service water — as sex ink, it is desirable.

[0057] Although an aqueous ink composition of this invention is applicable to print media of publicly known common use, in a point of a blot, it is excellent in an effect at the time of applying to especially a regular paper.

[0058]

[Embodiment of the Invention] This invention contains the following suitable embodiment.

1. Manufacture the coloring resin particle water dispersion which obtains a coloring resin particle water dispersion in following steps.

[0059] (1) The resin coloring process which distributes the synthetic resin (a), (styrene acrylic acid-methacrylate resin), colorant (B), and the (paints) whose glass transition temperature is 70-120 °C with 2 rolls, and obtains a solid coloring compound.

[0060] (2) The suspension process of mixing the solid coloring compound obtained at least by water, the organic solvent (methyl-ethyl-ketone isopropyl alcohol) which dissolves a synthetic resin (a), a base (b) and (alcohol amine), and said resin coloring process, distributing using a distributed agitator, and obtaining colorant suspension.

[0061] (3) The reprecipitation process which adds water to the colorant suspension obtained at said suspension process, and deposits a dissolution resinous principle on the colorant surface.

[0062] Desolventization is performed after the reprecipitation process of 2. (3), and a water dispersed matter is obtained.

[0063] 3. performing filtration, after gradually in addition to the solution of the drugs for ink adjustment containing the resin particle (C) whose glass transition temperature of this invention is 10-55 °C about the obtained water dispersion making content of a resin particle (C) into 2 mass % and adjusting concentration and physical properties — ink jet recording — service water — consider it as sex ink.

[0064]

[Example] Next, an example and a comparative example are given and this invention is explained still more concretely. The "part" in the following examples expresses a "mass part."

[0065] (Example 1) The 2 roll kneaded material of 20 copies of carbon black, and 20 copies of styrene acrylic acid-methacrylate resin (styrene / acrylic acid / methacrylic acid = 77/10/13; molecular weight 50,000 and the acid value 160, glass transition temperature of 107 °C) 210 copies of water, 35 copies of glycerin, It put into the mixed solution of eight copies of triethanolamines, 90 copies of methyl ethyl ketone, and 40 copies of isopropyl alcohol, and stirred at the room temperature for 3 hours, and colorant suspension was obtained.

[0066] Stirring to the obtained suspension, the mixed liquor of 30 copies of glycerin and 210 copies of water was dropped at the speed of 5 ml/m, and the black coloring resin particle water dispersion was obtained. Some of methyl ethyl ketone, isopropyl alcohol, and water were distilled off for the obtained capsule liquid using the rotating evaporator, and the last black coloring resin particle water dispersion of pigment content 8 mass % was obtained.

[0067] The JON krill J-840 (nonvolatile matter 43 mass %, glass transition temperature of 16 °C) made from Johnson polymer, agitating 50 copies of black [ in the first half ] coloring resin

particle water dispersions to 50 copies of mixed water solutions of 4 mass %, glycerin 5 mass %, and propylene glycol propyl ether 2 mass %, in addition, use a 0.5-micrometer filter gradually — performing a fault — ink jet recording — service water — it was considered as sex ink. pH of the obtained ink was 8.4.

[0068]The obtained water-based ink does not have an aggregate, either, stable distribution was shown over the long period of time, printing to the regular paper using a piezo type ink jet printer does not have nozzle blinding, either, and is stable, and the obtained printed matter does not have a blot, and the very high black degree was shown.

[0069](Comparative example 1) although stability was excellent as a result of producing the ink except the JON krill J-840 Of Example 1 and evaluating similarly — spreading (feathering) — it accepted a little and the black degree was also slightly low.

[0070](Comparative example 2) As a result of producing the ink which added the resin particle (G) in equivalent amount by an equivalent for production and solid content using resin with a glass transition temperature of 107 \*\* used in Example 1 instead of the JON krill J-840 of Example 1 and evaluating similarly, stability was excellent, but. The blot (feathering) was accepted a little and the black degree was also slightly low.

[0071](Comparative example 3) the result of having produced the pigment dispersion type ink of the microcapsule type 15 mass % containing the JON krill J-840 Of Example 1, and having evaluated similarly — spreading (feathering) — it did not accept, but although the black degree was also high, it was very easy to produce nozzle blinding.

[0072](Comparative example 4) the JON krill J-840 Of Example 1 — instead of — the JON krill J711 (nonvolatile matter 42 mass %, glass transition temperature of 0 \*\*) — an equivalent for solid content — an equivalent amount — having added — ink — producing — the same — evaluation — having carried out — a result — spreading (feathering), although it did not accept but the black degree was also high, It was easy to produce nozzle blinding.

[0073](Example 2) Paints. (Black.) Carbon black, cyanogen :. Phthalocyanine, magenta :. Quinacridone, yellow :. The 2 roll kneaded material of 40 copies of benz imidazolone, and 40 copies of styrene acrylic acid-methacrylate resin (styrene / acrylic acid / methacrylic acid =77/10/13; molecular weight 50,000 and acid value 160) 250 copies of water, 22 copies of glycerin, eight copies of triethanolamines, In the place which was put into the mixed solution of 90 copies of methyl ethyl ketone, and 40 copies of isopropyl alcohol, and was stirred at the room temperature for 3 hours, and kneaded material dissolved. It distributed by the pressure of 98MPa using the collision type dispersion machine nano mizer (made by a nano mizer company), and black, cyanogen, magenta, and each colorant suspension of yellow were obtained.

[0074]Stirring to each obtained colorant suspension, the mixed liquor of 22 copies of glycerin and 250 copies of water was dropped at the speed of 5 ml/m, and coloring resin particle dispersion liquid was obtained. Some of methyl ethyl ketone, isopropyl alcohol, and water were distilled off for the obtained capsule liquid using the rotating evaporator, and each last color coloring resin particle water dispersion (pigment concentration black 8 mass %, cyanogen 4 mass %, magenta 8 mass %, yellow 8 mass %) was obtained.

[0075]The JON krill J-537. (Nonvolatile matter 46 mass %, glass transition temperature of 49 \*\*), agitating said 50 copies of each color coloring resin particle water dispersion to 50 copies of mixed water solutions of 4 mass %, glycerin 10 mass %, propylene glycol propyl ether 5 mass %, and ethylene glycol hexyl ether 0.2 mass %. Gradually, in addition, it filtered using a 0.5-micrometer filter and was considered as the water-based ink for full color ink jet recording. pH of the obtained ink was the black 8.3, the cyanogen 8.2, the magenta 8.4, and yellow 8.3.

[0076]The obtained water-based ink does not have an aggregate, either, stable distribution was shown over the long period of time, full color printing to the regular paper using a piezo type ink jet printer does not have nozzle blinding, either, and is stable, and the obtained printed matter does not almost have a blot, and very skillful full color coloring was shown.

[0077](Comparative example 5) As a result of producing each color ink except the JON krill J-537 of Example 2 and evaluating similarly, stability was excellent, but the blot (bleeding between colors which are different in addition to feathering of each color) by a regular paper was accepted a little, and full color coloring was also a little inferior in it.

[0078] Each water-based ink of the example was a microcapsule pigment dispersion type water-based ink containing the coloring resin particle by which colorant (B) was included with film-forming resin (A), and a resin particle (C).

[0079]

[Effect of the Invention] According to this invention, glass transition temperature with the film-forming resin (A) which consists of a synthetic resin (a) which has the acid value of not less than 60 \*\*. The aqueous ink composition in which glass transition temperature is obtained combining not less than 10 \*\* the resin particle below 60 \*\* (C) in the water-based ink which is distributing the coloring resin particle by which colorant (B) was included, It excels in unprecedented dispersion stability, there is also no nozzle blinding, and little printing of a blot is enabled at high concentration to a regular paper.

---

[Translation done.]

## 刊行物 3

(10) 日本特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-7961

(P2000-7961A)

(43) 公開日 平成12年1月11日(2000.1.11)

(51) IntCl.

識別記号

F I

ナニド(参考)

C 09 D 11/00

C 09 D 11/00

4 J 0 3 9

【添付書類】

7

審査請求 未請求 請求項の数 01 (全 7 項)

(21) 出願番号 特願平10-171423

(22) 出願日 平成10年6月18日(1998.6.18)

(71) 出願人 00002888

大日本インキ化学工業株式会社

東京都板橋区板下3丁目35番30号

(72) 発明者 田村 勲

埼玉県入野市本町6-2-15

(72) 発明者 井上 定広

埼玉県戸田市美女木8-18-15-101

(72) 発明者 尾角 敏

埼玉県北足立郡伊奈町3-78-301

(72) 発明者 野川 京子

埼玉県宇都宮市北1-1-7

(73) 代理人 100088764

弁護士 高橋 勝利

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 水性インク組成物

(57) 【要約】

【課題】 皮膜形成性樹脂によって着色剤が内包された着色樹脂粒子が水性媒体中に分散している、分散安定性に優れ、ノズル目詰まりがなく、かつ普通紙等の被記録材上で滲みが少なく、高濃度の記録が可能なる水性インクを得る。

【解決手段】 少なくとも、水、乾燥防止剤からなる水性媒体に、ガラス転移温度が60℃以上の融点を有する合成樹脂(a)からなる皮膜形成性樹脂(A)によって着色剤(B)が内包された着色樹脂粒子が水性媒体中に分散している水性インク中に、ガラス転移温度が10℃以上60℃未満の樹脂粒子(C)をインク中に5質量%未満含有することを特徴とする水性インク組成物。

(9)

特開2000-7961

2

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも、水、乾燥防止剤からなる水性顔料に、ガラス転移温度が60℃以上の樹脂を有する合成樹脂(a)からなる皮膜形成性樹脂(A)によって着色剤(B)が内包された着色樹脂粒子が分散している水性インク中に、インク中の含有量が5質量%未満の、ガラス転移温度が10℃以上60℃未満の樹脂粒子(C)を含むことを特徴とする水性インク組成物。

【請求項2】 ガラス転移温度が60℃以上の樹脂を有する合成樹脂(a)及びガラス転移温度が10℃以上60℃未満の樹脂粒子(C)がスチレンー(メタ)アクリル樹脂系樹脂であることを特徴とする請求項1記載の水性インク組成物。

【請求項3】 乾燥防止剤がグリセリンであることを特徴とする請求項1、2記載の水性インク組成物。

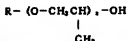
【請求項4】 インクのpHが7～9の範囲にあることを特徴とする請求項1～3記載の水性インク組成物。

【請求項5】 着色剤(B)が染料であることを特徴とする請求項1～4記載の水性インク。

【請求項6】 インク中に浸透剤(D)を含むことを特徴とする請求項1～5記載の水性インク組成物。

【請求項7】 インク中の浸透剤(D)として10質量%以下の一般式で表されるプロピレンオキシド誘導体を含有していることを特徴とする請求項6記載の水性インク組成物。

## 【化1】



【式】 Rは炭素数1～4のアルキル基、n=1～3)

【請求項8】 インクがインクジェット記録用である請求項1～7記載の水性インク組成物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は水性インク、特にインクジェット記録用水性インクに關し、皮膜形成性樹脂によって内包された着色剤を含有する着色樹脂粒子が水性顔料中に分散された、記録媒体の表面に高温度でかつ少ないインクジェット記録を可能にする水性インク組成物に關する。

## 【0002】

【従来の技術】 インクジェット記録用インクは大別すると油性インクと水性インクがあるが、油性インクは臭気・毒性の点で問題があり、水性インクが主流となりつつある。

【0003】 しかしながら、従来の水性インクの多くは着色剤として水溶性染料を用いているため耐水性や耐光性が悪いという欠点を有していた。また、染料が分子レベルで溶解しているため、オフィスで一般に使用されて

いるコピー用紙などのいわゆる普通紙に印刷すると顔料のフェザリングと呼ばれるブリードを生じて著しい印刷品質の低下を招いていた。

【0004】 上記欠点を改良するためにいわゆる水性の顔料インクが過去に数々に提案されており、例えばバインダー-微分散剤として水溶性樹脂を用いてカーボンプラックや有機顔料を分散させた樹脂溶解型のインクやポリマーラテックスあるいはマイクロカプセルとして着色剤を内包する樹脂分散型のインクが各種提案されている。

【0005】 樹脂溶解型の顔料分散インクは、インクの水分蒸発に伴いノズル付近のインク粘度上昇による異常噴射や、墨漏れ・ノズル目詰まりを生じ易かった。また、水溶性樹脂を用いているために記録紙上での染みが大きく、耐水性は十分とはいえなかった。

【0006】 染料インクや樹脂溶解型の顔料分散インクの染みを防止するためにアルギン酸やその誘導体、カルボキシメチルセルロースやアラビガム等の高分子系の増粘剤が提案されているが、染料インクでは染み防止効果は小さく、樹脂溶解型の顔料分散インクは溶解している水溶性樹脂の濃度が低いため染み防止効果が少なく、またノズル目詰まりが必ずしも避けられなかった。

【0007】 樹脂分散型の水性インクは、インクの水分蒸発に伴う粘度上昇は比較的小さく、また耐水性に優れるという利点がある。具体的には、特開第58-45272号公報では染料を含有したウレタンポリマーラテックスを含むインク組成物、特開第62-95366号公報では水不溶性有機溶媒中にポリマーと油性染料を溶解し、さらに表面(界面)活性剤を含む水相液と混合して乳化させた後に溶媒を蒸発してポリマー粒子中に内包された染料を含むインクが提案され、特開第62-254833号公報ではカプセル化時の有機溶媒と水との間の界面張力を10ダイン以下にすることによって着色料水性顔料の製造法が提案され、特開第1-170672号公報では同様にマイクロカプセル化した色素を含有する記録紙等が提案されている。

【0008】 しかしながら、着色樹脂粒子と記録媒体(例えば記録紙の繊維)との密着が十分でなく、またインクの表面張力が小さい場合には記録紙の繊維に沿ってインクの分散液と共に着色樹脂粒子が流れることによってフェザリングが生じたり、記録した図像濃度が低下する傾向があった。

【0009】 特開第03-79678号公報では超微粒子のエマルジョンを含有するインクが、特開第04-332774号公報では顔料と樹脂エマルジョンを含む、かつ着色剤成分の平均粒径が一定範囲であるインクが、特開第06-145570号公報では顔料と高分散剤と水と水に不要な樹脂エマルジョンを含むインクが提案されているが、染みのない高品位な印刷が得られるが、ノズルの目詰まりが生じやすいという問題点が解決されなかった。



(3)

特開2000-7961

## 【0010】

【発明が解決しようとする課題】本発明が解決しようとする課題は、従来の樹脂溶解型の顔料インクや樹脂分散型の顔料インクや、顔料にエマルジョンを併用したインクを用いても得られない、分散安定性に優れ、かつノズル目詰まりもなく、かつ高濃度で染みの少ないインクジェット記録用水性インクを提供することにある。

## 【0011】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、上記の課題を解決するために鋭意研究を重ねた結果、本発明を解決するに至った。

【0012】即ち本発明は、少なくとも、水、乾燥防止剤からなる水性媒体に、ガラス転移温度が60℃以上の酸基を有する合成樹脂 (a) からなる皮膜形成性樹脂 (A) によって着色剤 (B) が内包された着色樹脂粒子が分散している水性インク中に、インク中の含有量が5質量%未満の、ガラス転移温度が10℃以上60℃未満の樹脂性粒子 (C) を含むことを特徴とする水性インク組成物。

【0013】本発明において、着色樹脂粒子は、ガラス転移温度が60℃以上で、かつ酸基を有する合成樹脂 (a) からなる皮膜形成性樹脂 (A) によって着色剤 (B) が内包されたものである。

【0014】着色樹脂粒子を構成する皮膜形成性樹脂 (A) において、特に当該樹脂の種類は限定されないが、例えば、自己水分散性の皮膜形成性樹脂が挙げられる。アニオン性の皮膜形成性樹脂 (A) としては、酸基が50以上280以下の合成樹脂 (a) が好ましく、その少なくとも一部が塩基 (b) で中和されてなる自己水分散性樹脂の場合は、特に優れた分散安定性を維持することが出来、しかもより耐水性に優れた画像の印刷が出来る。

【0015】このような樹脂としては、特に制限はないが、例えばアクリル樹脂、マレイン樹脂、ポリエステル樹脂等が挙げられる。皮膜形成性樹脂 (A) として上記した、好ましい自己水分散性樹脂を得るための、酸基を有する合成樹脂 (a) は、最も一般的にはスチレン-(メタ)アクリル樹脂系である。尚、本発明で(メタ)アクリルとは、アクリルとメタアクリルの両方を包含する。

【0016】スチレン-(メタ)アクリル樹脂系とは、スチレン系モノマーを必須成分として、(メタ)アクリル樹脂モノマー、例えば(メタ)アクリル酸及び/又は(メタ)アクリル酸エステル、を共重合させた樹脂である。

【0017】当該樹脂 (a) としては、例えばスチレンあるいはメタアクリル系モノマーのような樹脂スチレン、アクリルメチルエステル、アクリル酸エステル、アクリル酸ブチルエステル、アクリル酸2-エチルヘキシルエステル等のアクリル酸エステル、メタクリル酸

チル酸エステル、メタクリル酸エチルエステル、メタクリル酸ブチルエステル、メタクリル酸2-エチルヘキシル等のメタクリル酸エステルから選ばれる少なくとも一つ以上のモノマー単位と、アクリル酸、メタクリル酸から選ばれる少なくとも一つ以上のモノマー単位を含む共重合体である。

【0018】これらの共重合体は、ガラス転移温度が60℃以上、好ましくは70〜130℃となるようにモノマー成分を選択する必要がある、少なくともその一部が共有結合性の架橋や多価金属によるイオン架橋されていても良い。

【0019】ガラス転移温度が10℃以上60℃未満の樹脂粒子 (C) もこの条件を満たすものであれば、いずれも使用可能であるが、上記モノマー成分から選ばれるものを単独または共重合することで得ることが出来る。尚、この樹脂粒子 (C) は、後述する微細な着色剤 (B) を内包しているものでもよいが、本発明の効果の上では、着色剤を含まない樹脂粒子のほうが好ましい。また条件を満たす市販のエマルジョンを用いても良い。

【0020】樹脂粒子 (C) のインク中の含有量は、特に限定されるものではないが、前記着色樹脂粒子よりも少ない量、好ましくは0質量%を超えて5質量%未満、より安定性を高めるには0質量%を超えて3質量%未満が好ましい。

【0021】本発明においては、着色樹脂粒子を構成する、ガラス転移温度が60℃以上の酸基を有する合成樹脂 (a) 及び樹脂粒子 (C) を構成する、ガラス転移温度が10℃以上60℃未満の樹脂が、いずれも、スチレン-(メタ)アクリル樹脂系であることが好ましい。

【0022】前記合成樹脂 (a) を用いて自己水分散性樹脂として用いる場合には、その酸基の少なくとも一部が塩基 (b) で中和すればよい。塩基、即ちアルカリ性中和剤として用いる場合は、得られる自己水分散性樹脂が水に溶解しない程度に中和すればよい。

【0023】塩基 (b) たるアルカリ性中和剤としては、例えば水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム等のアルカリ金属の水酸化物、アンモニア、トリエチルアミン、モルホリン等の塩基性物質。特にトリエタノールアミン、ジエタノールアミン、N-メチルピペリジン等のアルコールアミンが、インクジェット記録用水性インクとして好ましい。

【0024】本発明での着色剤 (B) は、特に限定されるものではなく、例えばモノアゾ系、ジアゾ系、金属錯塩系、アントラキノン系、トリアリルメタン系等の水性あるいは油性染料や分散染料等の染料や、カーボンブラック、チタンブラック、チタンホワイト、酸化亜鉛、ベンガラ等の無機顔料やアロシニウム顔料、モノアゾ系、ジスアゾ系等のアゾ顔料、フタロシアニン顔料、キナクリドン顔料等の有機顔料がある。染料は着色性が必ずしも十分ではなく、耐光性の面で顔料が好ましい。

(4)

特開2000-7961

5

【0025】かかる着色剤(B)の使用量(含有量)は、特に限定されないが、最終的に得られる水性インキ中で0.5〜10重量%となるような量が好ましい。

【0026】本発明の皮膜形成性樹脂(A)によって着色剤(B)が内包された着色樹脂粒子を製作する方法は特に限定されるものではないが、より好ましい具体的な例は、下記工程にて得ることが出来る。

【0027】(1)酸価を有する合成樹脂(a)に、少なくとも着色剤(B)を分散または溶解して固形着色コンパウンドを得る樹脂着色工程。

【0028】(2)少なくとも、水、合成樹脂(a)を溶解する有機溶媒、塩基(b)、前記樹脂着色工程で得られた固形着色コンパウンドを混合し、分散によって少なくとも樹脂の一部が溶解している着色剤懸濁液を得る懸濁工程。

【0029】(3)前記懸濁工程で得られた着色剤懸濁液中の着色剤表面に溶解樹脂成分を沈着させる再沈工程。

【0030】(1)の樹脂着色工程は、酸価を有する合成樹脂(a)に、少なくとも着色剤(B)を分散または溶解して固形着色コンパウンドを得る工程である。この工程は、例えば従来知られているロールヤナーやビーズミルの強撹拌を用いて、溶解や加熱融解された状態で、着色剤(B)を、酸価を有する合成樹脂(a)に均一に溶解または分散させ、最終的に固形凝結物(固形着色コンパウンド)として取り出すことにより行うことが出来る。

【0031】(2)の懸濁工程は、少なくとも、水、合成樹脂(a)を溶解する有機溶媒、塩基(b)、前記樹脂着色工程で得られた固形着色コンパウンドを混合し、分散によって少なくとも樹脂の一部が溶解している着色剤懸濁液を得る工程である。(1)の樹脂着色工程で得られた固形着色コンパウンドを、分散媒として、酸価を有する合成樹脂(a)を溶解する有機溶媒、塩基(b)を必要とする混合溶媒に加えて、均一に分散する様に攪拌することによって、固形着色コンパウンド表面から、着色剤(B)を包含する酸価を有する合成樹脂(a)が、有機溶媒と塩基の助けを得て、溶解または自己乳化し、いずれの場合も少なくとも当量樹脂の一部が溶解している着色剤懸濁液が得られる。

【0032】懸濁液を得るための攪拌方法としては、公知慣習の方法が、いずれも採用できる。例えば従来の1軸のプロペラ型の攪拌翼の他に、目的に応じた形状の攪拌翼や攪拌容器を用いて容易に懸濁可能である。

【0033】懸濁液を得るに当たって、せん断力がない或いは相対的に小さい、単なる混合攪拌のみで、或いは、着色剤(B)が比較的優良しやすい場合には、それに加えて更に、水で高せん断力下において、より分散を安定させてもよい。この場合の分散媒としては、高圧ホモジナイザーや商品名マイクロフルイダイザーやナノ

6

マイザーで知られるビーズレス分散装置等を用いるのが、着色剤(B)の再分散が少なく好ましい。

【0034】(3)の再沈工程は、前記懸濁工程で得られた着色剤懸濁液中の着色剤表面に、当該樹脂成分を沈着させる工程である。本発明において「再沈」とは、着色剤、或いは当該樹脂成分が着色剤表面に吸着した着色剤を懸濁液の液媒体から、分離沈降させることを意味するものではない。従って、この工程で得られるものは、固形成分と液媒体成分とが明らかに分離した単なる混合物ではなく、当該樹脂成分が着色剤表面に吸着した着色剤が懸濁液の液媒体に安定的に分散した着色樹脂粒子水懸分散液である。

【0035】この(2)の懸濁工程の着色剤懸濁液中の着色剤表面へ溶解樹脂の沈着は、例えば、①少なくとも一部当該樹脂が溶解している着色剤懸濁液に、当該樹脂に対して貪食媒として機能する水または水性媒体を加えて除去し、及び/又は、②着色剤懸濁液から有機溶媒を除くを行うことによって容易に行うことが出来る。

【0036】この様にして得られた着色樹脂粒子水分散液から共存している有機溶媒を更に除いて、皮膜形成性樹脂(A)によって着色剤(B)が内包された着色樹脂粒子の安定な水分散液を得る。

【0037】本製造方法において、酸価を有する合成樹脂(a)を溶解する有機溶媒が用いられるが、これは当該樹脂に対して良溶媒として機能するものである。当該有機溶媒としては、当該樹脂に対して適宜選択することが出来、例えばアセトン、ジメチルケトン、メチルエチルケトン等のケトン系溶媒、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール等のアルコール系溶媒、クロロホルム、塩化メチレン等の塩素系溶媒、ベンゼン、トルエン等の芳香族系溶媒、酢酸エチルエステル等のエステル系溶媒、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル等のグリコールエーテル系溶媒、アミド類樹脂を溶解させるものであれば使用可能である。

【0038】当該合成樹脂(a)が、例えばスチレン、酢酸スチレン、(メタ)アクリル酸エステルからなる群から選ばれる少なくとも一つのモノマー、(メタ)アクリル酸を含む組成物の共重合体の場合には、メチルエチルケトン等のケトン系溶媒を主として、助溶媒としてイソプロピルアルコール等のアルコール系溶媒から選ばれる少なくとも1種類以上の組み合わせがよい。

【0039】上記製造工程は本発明の樹脂粒子(C)の製造にも応用することが出来る。即ち工程(2)において、工程(1)で得られた着色コンパウンドの代わりに合成樹脂(a)を用いることによって同時に樹脂粒子を合成することが出来る。この時、原料を含まない樹脂粒子(C)の場合には、顔料増量の心配がないため樹脂液の再分散は特に必要ない。

【0040】また、上記水性媒体には、本発明のガラス

60

(5)

特開2000-7961

7

8

転移温度が10以上60℃未満の樹脂粒子(C)以外に、必要に応じて添加剤を添加することができる。

【0041】乾燥防止剤は、インクジェット記録用水性インク組成物に限らず、添加される場合が多い。インクジェット記録用水性インク組成物においては、インクジェットの噴射ノズルでのインクの乾燥を防止する効果を与えるものもあり、通常水の沸点以上の沸点を有するものが使用される。

【0042】このような乾燥防止剤としては、特に限定されるものではなく、従来知られているエチレングリコール、ジエチレングリコール、ポリエチレングリコール、グリセリン等の多価アルコール類、N-メチル-2-ピロリドン、2-ピロリドン等のピロリドン類、アミド類、ジメチルスルホキシド、イミダゾリジノン等が使用可能であるが、特にグリセリンがメインの乾燥防止剤の場合に最も優れた乾燥防止効果を示し、他の乾燥防止剤はグリセリンと併用する場合は少量に止めたい。【0043】乾燥防止剤の使用量は、種類によって異なるが、通常水100重量部に対して1〜150重量部の範囲から適宜選択されるが、グリセリン及びそれに他の乾燥防止剤を併用したものを使用する場合には10〜50重量部が好適である。

【0044】インクジェット記録用水性インク組成物に限らず、水性インク組成物の被印刷媒体への浸透をより良好とするために、公知慣用の浸透剤(D)の必要量を用いることが好ましい。

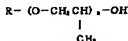
【0045】ジェット噴射して付着したインクを紙によりよく浸透させるために、浸透剤(D)として、記録紙への浸透性付与効果を示す、エタノール、イソプロピルアルコール等の低級アルコール、ジエチレングリコール-N-ブチルエーテル等のグリコールエーテル、プロピレングリコール誘導体等の水溶性有機溶媒や界面活性剤を加えてもよい。

【0046】これら浸透剤を使用すると、記録紙への浸透が速く一方でもしみも大きくするが、本発明のガラス転移温度が10以上60℃未満の樹脂粒子を併用することにより浸みの少ない適度のインクを得ることが出来る。

【0047】但し、これらの浸透剤のうち浸透効果の高い溶剤系浸透剤は、本発明の、ガラス転移温度が60℃以上の樹脂を有する合成樹脂(a)からなる皮膜形成性樹脂(A)によって着色剤(B)が内包された着色樹脂粒子や、特にガラス転移温度が10℃以上80℃未満の樹脂粒子(C)を膠着あるいは溶解させ易いため、インク中の浸透剤(D)として以下一般式で表されるプロピレノキシド誘導体がより好ましい。

【0048】

【化2】



(式中、Rは炭素数1〜4のアルキル基、 $n=1\sim3$ )

【0049】上記一般式の中でも $\text{R}=\text{C}_3\text{H}_7$ 、 $n=1$ が好ましく、本発明のインク中での含有量は10質量%以下、出来れば0質量%を超えて8質量%以下、更には0質量%を超えて5質量%以下が安定性の点で好ましい。

【0050】ガラス転移温度が10℃以上60℃未満の樹脂粒子(C)と上記一般式の浸透剤とを併用した場合の大きな浸透効果は、従来と異なる、マイクロカプセルという特殊な構造の着色樹脂粒子を選択して本発明で用いていることによる。

【0051】本発明の、水、乾燥防止剤、顔料着色樹脂粒子、樹脂粒子(C)を含む水性インク組成物は、pH7〜9の範囲とすることが好ましい。

【0052】また、インクのpHが7より小さいと、本発明のガラス転移温度が60℃以上の樹脂を有する合成樹脂(a)からなる皮膜形成性樹脂(A)によって着色剤(B)が内包された着色樹脂粒子を分散している水性インク中に、ガラス転移温度が10℃以上60℃未満の樹脂粒子(C)の安定性を損なう場合がある。

【0053】一方pHが9を超える樹脂粒子(C)の膠着溶解が促進され、ノズル目詰まりを生じやすくなり、さらにpH10以上になると皮膜形成樹脂が溶解し、従来の樹脂溶解型の顔料インクと同様に分散安定性やノズル目詰まりの原因となる場合が多い。

【0054】インクのpH調整剤として、pHを上げるには前述の塩基(b)が使用可能であり、逆にpHを下げるには一般に知られている種々の酸、即ち酢酸等のカルボン酸、グリコール酸や乳酸等のヒドロキシカルボン酸、炭酸、硝酸、硫酸等が使用可能である。

【0055】その他、必要に応じて水溶性防腐剤、防腐剤、キレート剤等の添加剤を加えることができる。

【0056】本発明の水性インク組成物は、そのままで使用できるが、好適には、1μm以上の粗大粒子を含まない様に、さらに好適には0.5μmを超える粗大粒子を含まない様に、濾過を行うことによりサブミクロンオーダーの着色樹脂粒子を主体としたものがインクジェット記録用水性インクとして好ましい。

【0057】本発明の水性インク組成物は、公知慣用の被印刷媒体に適用できるが、浸みの点において、特に普通紙に適用した場合の発色において優れている。

【0058】

【発明の実施の形態】本発明は次の好適な実施形態を含む。

1. 下記工程にて、着色樹脂粒子水分分散液を得る着色樹脂粒子水分分散液を製造する。

【0059】(1) ガラス転移温度が70〜120℃の

081

時間 2000-7961

合成樹脂 (A) (スチレン-アクリル酸-メタクリル酸樹脂) と着色剤 (B) (顔料) を二本ロールで分散して固形着色コンパウンドを得る樹脂着色工程。

【0060】(2) 少なくとも、水、合成樹脂(a)を溶解する有機溶媒(メチルエチルケトン・イソプロピルアルコール)、樹脂(b)(アルコールアミン)、前記樹脂着色工程で得られた固形着色コンパウンドを混合し、分散攪拌機を用いて分散して着色剤懸濁液を得る。

【0061】(3) 前記曝露工程で得られた着色剤懸濁液に水を添加して、着色剤表面に溶解樹脂成分を沈着させる再沈着工程。

【0062】2. (3) の再沈殿工程後に脱溶剤を行って水分微物を得る。

【0063】3. 得られた水分散液を、本発明のガラス転移温度が10～55℃の樹脂粒子(C)を含むインク調整用薬剤の水溶液に徐々に加え、樹脂粒子(C)の含有量を2質量%にして濃度・物性を調整した後、ろ過を行いインクジェット記録用水性インクとする。

[0064]

【実施例】次に実施例及び比較例を挙げて本発明を更に具体的に説明する。尚、以下の実施例中における「部」は「質量部」を意味す。

【0065】(実施例1) カーボンブラック20部とスチレン-アクリル酸-メタクリル酸重合体(スチレン/アクリル酸/メタクリル酸=7/10/13;分子重5万・酸価160、ガラス転移温度107℃)20部の二本線ロッド状物を、水210部、グリセリン35部、トリエタノールアミン8部、メチルセルロース90部、イソブチルアルコール40部の混合溶液に入れ、室温で3時間攪拌し、鉛色銅粉溶液を得た。

【0066】得られた懸濁液に攪拌しながら、グリセリン30部と水210部の混合液を毎分5mlの速度で滴下し、黒色着色樹脂粒子水分散液を得た。得られたカプセル液をロータリーエバポレータを用いてメチルエチルケトンとイソプロピルアルコールと水の一部を留去し、固相分8質量%の最終の黒色着色樹脂粒子水分散液を得た。

【0067】 ジェンソルポリマー-樹脂コンクリート-8  
4.0 (不揮発分43.3質量%, ガラス粉を添加(16%)  
4.3質量%, ガリナリム6.3質量%, プロピレニルコ  
プロピルエーテル2.3質量%の混合水溶液50部に前期  
着色樹脂樹液と水分を50部を押しながら後々に加  
え、0.5μmフィルターを用いてろ過を行い、インク  
ジェット記録用水性インクとした。得られたインクのp  
Hは8.4であった。

【0068】得られた水性インクは発色物もなく長期にわたって安定な分散を示し、ピエゾ式インクジェットプリンターを用いた普通紙への印刷はノズル目詰まりもなく安定しており、得られた印刷物は曇りがなく、かつ極

めて高い黒色度を示した。

【0069】（比較例1）実施例1のジョングリル-J-840を除いたインクを作製し、同様に評価を行った結果、安定性は優れていたが、滲み（フェザリング）が若干認められ、僅かに黒色度も低かった。

【0070】（比較例2）実施例1のジョングリルJ-840に代わり、実施例1で使用したガラス転移温度107℃の樹脂を用いて樹脂粒子（C）を作製、固形分相当で同量加えたインクを作製し、同様に評価を行った結果、安定性は優れていたが、滲み（フェザリング）が若干認められ、僅かに色濃度も低かった。

【0071】（比較例3）実施例1のジョングリル-  
B40を15質量%含む、マイクロカプセル型の顔料分  
散型インクを作製し、同様に評価を行った結果、滲み  
（フェザリング）は認められず、黒色度も高かったが、  
ノズル目詰まりを非常に生じやすかった。

【0072】（比較例4）実施例1のジョングリル-840に代わり、ジョングリル711（不揮発分42質量%、ガラス転移温度0℃）を固形分相当で同量加えたインクを作製し、同様に評価を行った結果、糊み（フェザリング）は認められず、黒色度も高かったが、ノズル詰まりを生じやすかった。

【0073】(実例2) 原料(ブラック:カーボンブラック、シア:フタロシニオン、マゼンタ:キナクリドン、イエロー:ベンズニトロゾール)40部とステアレン-アクリル酸-メタクリル酸共重合(スチレン/アクリル酸/メタクリル酸=7/1/10)13部、分豆重550g(陸恒160)40部の二本ロール信頼技術を、水250部、グリセリン25部、トリニブールアルコール8部、メチルセチルアルコール90部、イソブールアルコール40部の割合混合液に入れ、室温で2時間攪拌して混濁液が均質したところで、98分分散液ノミナイザー(ナノマイザー社製)を用いて98MPaの圧力で分散液を均質ブラック、シア、マゼンタ、イエローの各色着色剤調液を希

【0074】得られた各色着色剤懸濁液に攪拌しながら、グリセリン2部と水250部の混合液を毎分5mlの速度で滴下し、着色樹脂粒子分散液を得た。得られた分散液をローリંગエポキシパターレーンを用いてメタクリル樹脂とイソプロピルアルコールと水の一部を留置し、最終の各色着色樹脂粒子水分散液（原料濃度ブラック8質量%、シアタ4質量%、マゼンタ8質量%、イエロー8質量%）を得た。

【0075】 ジョンクリル<sup>®</sup>—537 (不揮発分46重量%, ガラス転移温度49℃) 4重量%, グリセリン0重量%, プロピレングリコールプロピルエーテル5重量%, エチレングリコールヘキシルエーテル0.2重量%の混合水溶液50部に前記各色着色樹脂粒子水分散液50部を搅拌均匀に混合し、次に、0.5μmフィルターを用いてろ過を行い、フルカラーインクジェット記録装置に使用可能とした。

(7)

特開2000-7961

11

12

用水性インクとした。得られたインクのpHはブラック8.3、シアン8.2、マゼンタ8.4、イエロー8.3であった。

【0076】得られた水性インクは凝集物もなく長用にわたって安定な分散を示し、ピエゾ式インクジェットプリンターを用いた普通紙へのフルカラー印刷はノズル目詰まりもなく安定しており、得られた印刷物は滲みがほとんどなく、かつ極めて鮮やかなフルカラー発色を示した。

【0077】(比較例5)実施例2のジョンクリル1537を降いた各色インクを複製し、同様に評価を行った結果、安定性は優れていたが、普通紙での滲み(各色のフェザリングに加えて異なる色間のブリード)が若干認められ、フルカラーの発色もやや劣っていた。

#### フロントページの続き

(72)発明者 土井 幹子  
埼玉県上尾市上尾村1689-307

【0078】尚、実施例の水溶性インクは、いずれも皮膜形成性樹脂(A)によって着色剤(B)が内包された着色樹脂粒子と、樹脂粒子(C)を含む、マイクロカプセル材料分散型水性インクであった。

【0079】

【発明の効果】本発明によると、ガラス転移温度が60℃以上の樹脂を有する合成樹脂(a)からなる皮膜形成性樹脂(A)によって着色剤(B)が内包された着色樹脂粒子を分散している水性インク中に、ガラス転移温度が10℃以上60℃未満の樹脂粒子(C)を組み合わせて得られる水性インク組成物は、これまでにない、分散安定性に優れ、かつノズル目詰まりもなく、かつ普通紙に対して高濃度で滲みの少ない印刷を可能にする。

Fターム(参考) 4J039 AD03 AD09 AD10 AD14 AE06

BA04 BA05 BA18 BA31 BA35  
BC07 BC08 BC13 BC15 BC40  
BC41 BC80 BD04 BE01 BE06  
BE07 BE08 BE22 CA05 EA44  
EA46 EA47 CA24

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-143802

(43)Date of publication of application : 04.06.1996

(51)Int.Cl.

C09D 11/00

B41J 2/01

B41M 5/00

C09D 11/02

(21)Application number : 06-307133

(71)Applicant : CANON INC

(22)Date of filing : 17.11.1994

(72)Inventor : NOGUCHI HIROMICHI

TAKAIDE FUMI

SHIROTA KINU

KOIKE SHOJI

HARUTA MASAHIRO

YAMAMOTO TOMOYA

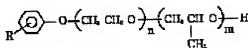
SUZUKI MARIKO

## (54) WATER-BASE DISPERSED INK FOR BUBBLE-JET RECORDING AND INK-JET RECORDING AND APPARATUS USING THE INK

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the subject ink containing water, a water-soluble organic solvent composed of a compound having a specific structure and a pigment dispersion dispersed by using a specific dispersing agent, having excellent storage stability and enabling stable ejection through a nozzle.

CONSTITUTION: This water-base dispersed ink contains at least (A) water, (B) a water-soluble organic solvent composed of a compound of the formula (R is H, CH<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> or Cl; (n) is an integer of 4-20) and (C) a dispersion of a pigment or a disperse dye produced by dispersing a pigment or a disperse dye with a polymeric dispersing agent having an anionic dissociation group. The addition amount of the component B is 1-30wt.%, preferably 3-20wt.% based on the ink. The polymeric dispersing agent preferably has a weight-average molecular weight of 3,000-1,5000 and the weight ratio of (coloring material) : (dispersing agent) is 10:3 to 10:0.5 for the pigment and 1:3 to 20:1 for the disperse dye.



\* NOTICES \*

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.\*\*\* shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

---

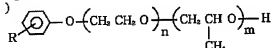
CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1]In drainage system distribution ink containing a pigment dispersion object or a disperse dye dispersing element which carried out the distributed processing of water, a water soluble organic solvent, paints, or the disperse dye using a dispersing agent at least, Bubble jet water-system distribution ink which said dispersing agent is a polymers dispersing agent which has an anionic dissociable group, and is characterized by said water soluble organic solvent consisting of a compound shown by following general formula (I).

[Formula 1]

一般式 (I)



(R shows H, CH<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, or Cl among a formula, and n shows the integer of 4-20.) m shows the integer of 0-2.

[Claim 2]An ink jet recording method applying said ink according to claim 1 as said ink in an ink jet recording method which records by making an ink droplet formed with an inkjet method adhere to a recorded material.

[Claim 3]The ink jet recording method according to claim 2 in which said inkjet method is a method which makes thermal energy act on ink.

[Claim 4]The ink jet recording method according to claim 2 which breathes out and records ink from a recording head using film boiling of a thin film heater as a source of regurgitation energy generation.

[Claim 5]An ink cartridge applying said ink according to claim 1 as said ink in an ink cartridge which has the ink seat part which accommodated ink.

[Claim 6]A recording unit applying said ink according to claim 1 as said ink in a recording unit which has both the head sections for making into an ink droplet an ink seat part which accommodated ink, and said ink, and carrying out the regurgitation.

[Claim 7]The recording unit according to claim 6 which makes thermal energy act on said ink, and performs ink discharge in said head section.

[Claim 8]An ink-jet recording device having said ink cartridge according to any one of claims 5 to 7 or a recording unit in an ink-jet recording device which records by making an ink droplet formed with an inkjet method adhere to a recorded material.

---

[Translation done.]

\* NOTICES \*

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

DETAILED DESCRIPTION

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] This invention relates to the ink jet recording method and recorder using the bubble jet water-system distribution ink and this which used paints or a disperse dye. It excels in the discharging performance in the ink-jet recording device of Bubble Jet in more detail, The record paper which has the absorptivity of drainage system ink, i.e., inkjet printing paper, What is called regular papers, such as paper of fine quality, a copy paper, a letter paper, a hot printing paper, and business form paper for wire dot printers, And the recording medium and concrete target having the absorptivity of drainage system ink are received at inkjet printing paper, a film, cloth, the metal by which ground treatment was carried out, a plastic, etc., Color grace is high and is related with the ink jet recording method and recorder using the ink-jet-recording ink and this which give the recorded image excellent in robustness.

[0002]

[Description of the Prior Art] In recent years, aqueous pigment dispersion has come to be used for pens and pencils as ink. It is because the purpose is best material system that gives robustness, such as a water resisting property and lightfastness. As a background of this, there is development of the drainage system particle dispersion techniques of paints, fat dye, and a disperse dye. The trial which applies the pigment dispersion art in which long-term preservation stability is securable to an ink jet also progresses, and it is coming by such hypoviscosity.

[0003] However, in the method which makes it recording principles to give momentarily high heat directly to ink like Bubble Jet, to boil ink itself, and to consider it as drop formation and regurgitation energy. There was big difficulty in using the dispersing element obtained by the above-mentioned dispersion techniques as ink for bubble jets only by it. The reason is that a dispersing element condenses on the heating element of a recording head directly. Therefore, even if condensation was controlled or having been condensed by a certain means, the material and the means which the regurgitation is maintainable, or the device device was required. In the organic color and the disperse dye, itself was also difficult for distributing to 0.2micro or the particles not more than it with mean particle diameter, and it was especially required for the grain size which can reach in an industrial meaning to have restriction, and to give regurgitation durability under the conditions.

[0004] On the other hand, as aqueous pigment ink for ink jets, the invention of JP,2-255875,A, JP,4-334870,A, JP,4-57859,A, JP,4-57860,A, etc. is indicated. However, the aqueous pigment ink concerning these inventions is not enough as ink which solves a technical problem called particle distribution of an organic color or a disperse dye, and the dischargeability in those Bubble Jet.

[0005] In an ink jet water-based ink in JP,62-14188,B, If the compound which consists of polyethylene-glycol phenyl ether and its derivative is used, in the ink which uses a color, it shall be effective to the improvement of \*\*\*\* ball nature, and coexistence of drying property (perviousness to paper), and a blot. And it is supposed that the solubility to water is the compound used by this invention 2 to 3% or less at a room temperature.

[0006]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] This invention reaches in view of the above-



mentioned conventional technology, and it is ink using a pigment dispersion object or a disperse dye dispersing element. It excels in preservation stability and aims at providing the bubble jet water-system distribution ink which can perform the stable regurgitation in a bubble jet recorder.

[0007]When color recording is performed to a regular paper or textiles, this invention does not have a blot and generating of feathering, and is excellent in fixability, and is excellent in color enhancement, and an object of this invention is to provide the bubble jet water-system distribution ink in which the good printing quality of robustness is obtained.

[0008]An object of this invention is to provide the ink jet recording method, the apparatus, and the recorder which use the above-mentioned bubble jet water-system distribution ink.

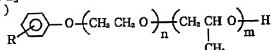
[0009]

[Means for Solving the Problem]Namely, in drainage system distribution ink in which this invention contains a pigment dispersion object or a disperse dye dispersing element which carried out the distributed processing of water, a water soluble organic solvent, paints, or the disperse dye using a dispersing agent at least, Said dispersing agent is a polymers dispersing agent which has an anionic dissociable group, and said water soluble organic solvent is bubble jet water-system distribution ink consisting of a compound shown by following general formula (1).

[0010]

[Formula 2]

一般式 (1)



(R shows H, CH<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, or Cl among a formula, and n shows the integer of 4-20.) m shows the integer of 0-2.

In the ink jet recording method which records by making the ink droplet formed with the inkjet method adhere to a recorded material, this invention is an ink jet recording method applying the bubble jet water-system distribution ink of a statement to the above as said ink.

[0011]This invention is an ink jet recording method which breathes out and records the bubble jet water-system distribution ink of a statement on the above from the recording head which used the film boiling of the thin film heater as a source of regurgitation energy generation.

[0012]In an ink cartridge which has the ink seat part which accommodated ink, this invention is an ink cartridge applying bubble jet water-system distribution ink of a statement to the above as said ink.

[0013]In a recording unit which has both the head sections for making into an ink droplet an ink seat part which accommodated ink, and said ink, and carrying out the regurgitation, this invention is a recording unit applying bubble jet water-system distribution ink of a statement to the above as said ink.

[0014]In an ink-jet recording device which records by making an ink droplet formed with an inkjet method adhere to a recorded material, this invention is an ink-jet recording device having an ink cartridge or a recording unit of a statement in the above.

[0015]Hereafter, this invention is explained in detail. Bubble jet water-system distribution ink (it is hereafter described as "drainage system distribution ink") of this invention has the feature in a place which enabled atomization to give discharging performance in Bubble Jet made difficult to difficult paints and a disperse dye in the above-mentioned conventional technology.

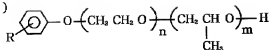
[0016]With a polymers dispersing agent which has an alkali meltable type anionic dissociable group, drainage system distribution ink of this invention carries out particle distribution of paints or the disperse dye, and uses it as a disperse dye dispersing element or a pigment dispersion object, and in order to give discharging performance, a new water soluble organic solvent is used indispensable.

[0017]A water soluble organic solvent by which selection use is carried out by this invention consists of a compound which is phenol or an ethylene oxide addition compound of the derivative, and is shown by following general formula (1).

[0018]

[Formula 3]

一般式 (I)



[0019] R shows H, CH<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, or Cl among a formula — n — 4-20 — desirable — 5-20 —

the integer of 10-18 is shown still more preferably. m shows the integer of 0-2. That is, the number of addition mols of ethylene oxide is 20 or less [ 4 or more ].

[0020] The compound shown by above general formula (I) has weak surface activity ability while having sufficient water solubility. Weak surface activity ability has referred to emulsification and solubilization power here. The long-term regurgitation durability in a bubble jet recording head is not acquired to the ink [ be / the number of addition mols of ethylene oxide / three or less ] using the dispersing element of the organic color or the disperse dye. The number of addition mols of desirable ethylene oxide is 5 mol or more. If the number of addition mols exceeds 20, the effect of improvement in regurgitation endurance will become small again.

[0021] Several meters addition mols of propylene oxide are 0-2, and viscosity of a compound of general formula (I) falls and it becomes easy to use them by addition of slight propylene oxide. As for m, in the case of n=15, being referred to as 1-2 is preferred, and, as for m, 0-1 are especially preferred at n < 15.

[0022] Although a compound shown by general formula (I) which has comparatively long ethylene oxide chains is similar with the glycols used conventionally, it is intrinsically important for it that one end is phenol or its derivative. Performances, such as the emulsification and solubilization, are not shown at all by glycols, such as a polyoxyethylene of chain length of the same grade that a hydrophobic atom group needs for an end, or triethylene glycol. When a hydrophobic atom group of an end is the phenol by which alkylation was carried out, a carbon number of an alkyl group is two or less, and water solubility falls that it is more than it, and it is not preferred. As for phenol, what was replaced with chlorine is effective. When a substituent is PARAKURORU phenol, since water solubility becomes low, a long time is more nearly required for ethylene oxide chains than a case where it is not replaced, and five or more carbon numbers are preferably required for them.

[0023] The preservation stability of drainage system distribution ink is good, without drainage system distribution ink of this invention in which these water soluble organic solvents were added having an adverse effect on the stability of a polymers dispersing agent which has an anionic dissociable group of alkali solubility. Although a reason these water soluble organic solvents improve discharging performance does not come out in \*\*, the above-mentioned feature is considered to have been easy to remove distributed destruction which occurred thermally, i.e., particle condensation, and its deposition from a heater surface, and to act on a heater.

[0024] A compound shown by general formula (I) in this invention has solubility as high as 5 to 50% to water, in order to use it as a water soluble solvent.

[0025] An addition of a water soluble organic solvent in drainage system distribution ink of this invention is usually 3 to 20 % of the weight preferably one to 30% of the weight. Since viscosity will become high and frequency response nature will fall if moistness becomes insufficient at less than 1 % of the weight and 30 % of the weight is exceeded, it is not desirable.

[0026] In using carbon black as paints, a dispersing element with sufficient dischargeability may be obtained with a diameter of a granule only with a polymers dispersing agent, and, then, it does not necessarily need such a water soluble organic solvent. It has the effect of being useful also in textile printing of polyester fiber content textiles, and raising especially level dyeing nature again. [ of drainage system distribution ink of this invention ]

[0027] (Polymers dispersing agent) A polymers dispersing agent used for drainage system distribution ink of this invention is alkali meltable type water soluble resin, weight average molecular weight is 1000-30000, and ranges of it are 3000-15000 preferably. Specifically

Hydrophobic monomers, such as alkyl ester of styrene, a styrene derivative, vinyl naphthalene, a vinyl naphthalene derivative, and acrylic acid, and alkyl ester of methacrylic acid. They are copolymers which consist of hydrophilic monomers, such as alpha and beta-ethylenic unsaturated carboxylic acid and its aliphatic series alcohol ester, acrylic acid, methacrylic acid, maleic acid, itaconic acid, boletic acid, and those derivatives, and those salts.

[0028] As a base which forms a salt, they are alcohol amines, such as alkali metal ion, monoethanolamine, diethanolamine, and triethanolamine. A copolymer may have which structures, such as randomness, a block, and a graft. acid value — 100-450 — it is the range of 130-400 preferably.

[0029] As a polymers dispersing agent used for this invention, it is possible to also use water soluble resin, such as water-soluble polymer, such as polyvinyl alcohol and carboxymethyl cellulose, a naphthalene sulfonic acid formaldehyde condensate, and polystyrene sulfonate, further.

[0030] In this invention, a pigment dispersion object or a disperse dye dispersing element which carried out the distributed processing of paints or the disperse dye using a polymers dispersing agent is formed. In the case of a pigment dispersion object, a range of the amount of polymers dispersing agent used is 10:3 to 10:0.5 by weight of a weight:dispersing agent of paints. A fitness ratio is experimentally determined from viewpoints of mean particle diameter, viscosity, stability, distributed efficiency, etc. which may reach using selected paints and a polymers dispersing agent. As for quantity of a polymers dispersing agent which is adsorbing and dissolving in paints, in drainage system distribution ink of this invention used for a bubble jet recorder, it is preferred that it is 2 or less % of the weight in ink.

[0031] In the case of a disperse dye dispersing element, a range of the amount of polymers dispersing agent used is 1:3 to 20:1 by weight of a weight:dispersing agent of a disperse dye.

[0032] (Base) A base is required in order to use a polymers dispersing agent used for ink of this invention in a drainage system. As a suitable base, therefore, ethanolamine, diethanolamine, Triethanolamine, N-methylethanol amine, N-ethyldiethanolamine, 2-amino-2-methylpropanol, 2-ethyl-2-amino-1,3-propanediol, Inorganic bases, such as organic bases, such as 2-(2-aminoethyl) ethanolamine, tris(hydroxymethyl) aminomethane, ammonia, piperidine, morpholine, and beta-dihydroxyethyl urea, sodium hydroxide, a potassium hydrate, and lithium hydroxide, are used.

[0033] Although optimal base species change with kinds of selected paints and dispersing agent, it is nonvolatile and stability and a high thing of water retention are preferred. From quantity calculated from acid value of a polymers dispersing agent, quantity of a base to be used is fundamentally used as an amount of bases required to neutralize it, respectively. A base of quantity which exceeds the equivalent of acid depending on the case may be used. It is performed for the purpose, such as improvement in dispersibility, pH adjustment of ink, adjustment of recording performance, and improvement in moistness.

[0034] (Paints) As for quantity of paints contained in drainage system distribution ink used by this invention, it is preferred to use in 2 to 12% of the weight of the range preferably one to 20% of the weight to the whole ink.

[0035] As carbon black used for black ink, That in which specific surface area according [ primary particle diameter ] to 40mmicro and a BET adsorption method has 50-300m<sup>2</sup>/g from 15 by carbon black manufactured with the furnace method and a channel process, DBP oil absorption has 0.5 to 10% in 40-150 ml/100 g, and volatile matter content, and a pH value has 2-9 is preferred.

[0036] As those carbon black pigments (C. I. Pigment Black 7). \*\*No.2300, No.900, MCF-88, No.33, No.40, No.45, No.52, MA7, MA8, MA100, No.2200B (above Mitsubishi Kasei Corp. make), Raven 700, Raven 5750, Raven 5250, Raven 5000, Raven 3500, Raven 1255 (above made in Colombia), [0037] Regal 400R, Regal 330R, Regal 660R, Mogul L, Monarch 700, Monarch 800, Monarch 880, Monarch 900, Monarch 1000, Monarch 1100, Monarch 1300, Monarch 1400 (above Cabot Corp. make), [0038] Color Black FW1, Color Black FW2, Color Black FW2V, Color Black FW18, Color Black FW200, Color Black S150, Color Black S160, Color Black S170, Printex 35, Printex U,

Printex V, Printex 140U, Printex 140V, and Special Black 6, Special Black 5, Special Black 4A, Special Black 4 (above Degussa make), etc. can be used.

[0039]As paints used for yellow ink, C.I.Pigment Yellow 12, C.I.Pigment Yellow 13, C.I.Pigment Yellow 14, C.I.Pigment Yellow 16, C.I.Pigment Yellow 17, C.I. Pigment Yellow 73, C.I.Pigment Yellow 74, C.I.Pigment Yellow 75, C.I.Pigment Yellow 83, and C.I.Pigment Yellow 108, C.I.Pigment Yellow 109, C.I.Pigment Yellow 110, C.I.Pigment Yellow 180, C.I.Pigment Yellow 182, [0040]As paints used as magenta ink, C.I.Pigment Red 5, C.I.Pigment Red 7, C.I.Pigment Red 12, C.I.Pigment Red 112, C.I.Pigment Red 122, C.I.Pigment Red 123, C.I.Pigment Red 168, C.I.Pigment Red 184, C.I.Pigment Red 202, [0041]As paints used as cyan ink, C.I.Pigment Blue 1, C.I.Pigment Blue 2, C.I.Pigment Blue 3, C.I.Pigment Blue 15:3, C.I.Pigment Blue 16, C.I.Pigment Blue 22, C.I.Pigment Blue 60, C.I.Vat Blue 4, C.I.Vat Blue 60, etc. are mentioned.

[0042]When red, green, blue, and neutral colors above else are needed, it is preferred independent, to use together and to use the following paints. C.I.Pigment Red 209, C.I.Pigment Red 224, C.I.Pigment Red 177, C.I.Pigment Red 194, C.I.Pigment Orange 43, C.I.Vat Violet 3, C.I.Pigment Violet 19, C.I.Pigment Green 36, C.I.Pigment Green 7, C.I.Pigment Violet 23, C.I.Pigment Violet 37, C.I.Pigment Blue 15:6, [0043](Disperse dye) As for quantity of a disperse dye contained in drainage system distribution ink used by this invention, it is preferred to use in 1.5 to 20% of the weight of the range preferably one to 25% of the weight to the whole ink.

[0044]As a disperse dye to be used, they are the following compounds.

[0045]<Disperse Yellow Dye.>C.I.Disperse Yellow 5, C.I.Disperse Yellow 42, C.I.Disperse Yellow 54, C.I.Disperse Yellow 64, C.I.Disperse Yellow 79, C. I. Disperse Yellow 82, C.I.Disperse Yellow 83, C.I.Disperse Yellow 93, C.I.Disperse Yellow 99, and C.I.Disperse Yellow 100, C.I.Disperse Yellow 119, C.I.Disperse Yellow 122, C.I.Disperse Yellow 124, C.I.Disperse Yellow 126, C. I. Disperse Yellow 160, C.I.Disperse Yellow 184:1, C.I.Disperse Yellow 186, C.I.Disperse Yellow 198, C.I.Disperse Yellow 199, C.I.Disperse Yellow 204, C.I.Disperse Yellow 224, C.I.Disperse Yellow 237,

[0046]<Disperse Orange Dye> C.I.Disperse Orange 13, C.I.Disperse Orange 29, C.I.Disperse Orange 31:1, C.I.Disperse Orange 33, C. I. Disperse Orange 49, C.I.Disperse Orange 54, C.I.Disperse Orange 55, C.I.Disperse Orange 66, C.I.Disperse Orange 73, C.I. Disperse Orange 118, C.I.Disperse Orange 119, C.I.Disperse Orange 163, [0047]<Disperse. Red. Dye>C.I.Disperse Red 54, C.I.Disperse Red 72, C.I.Disperse Red 73, C.I.Disperse Red 86, C.I.Disperse Red 88, C.I.Disperse Red 91 and C.I.Disperse. Red 92 and C.I.Disperse. Red 93 and C.I.Disperse. Red 111 and C.I.Disperse. Red. 126, C.I.Disperse Red 127, C.I.Disperse Red 134, C.I.Disperse Red 135, C.I.Disperse Red 143, C.I.Disperse Red 145, C.I. Disperse Red 152, C.I.Disperse Red 153, C.I.Disperse Red 154, C.I.Disperse Red 159, and C.I.Disperse Red. 164, C.I.Disperse Red 167:1, C.I.Disperse Red 17 7 and C.I.Disperse Red. 181 and C.I.Disperse Red. 204 and C.I.Disperse Red. 206, C.I.Disperse Red 207, C.I.Disperse Red 221, C.I.Disperse Red 239, C.I.Disperse Red 240, C.I.Disperse Red 258, C.I.Disperse Red 277 and C.I.Disperse. Red 278 and C.I.Disperse. Red 283 and C.I.Disperse. Red 311, C.I.Disperse Red 323, C.I.Disperse Red 343, C.I.Disperse Red 348, C.I.Disperse Red 356, C.I.Disperse Red 362, [0048]<Disperse Violet Dye > C.I.Disperse Violet 33,

[0049]<Disperse. Blue. Dye.>C.I.Disperse Blue 56, C.I.Disperse Blue 60, C.I.Disperse Blue 73, C.I.Disperse Blue 87, C.I.Disperse Blue 113, C.I. Disperse Blue 128, C.I.Disperse Blue 143, C.I.Disperse Blue 148, C.I.Disperse Blue 154, and C.I.Disperse. Blue. 158, C.I.Disperse Blue 165, C.I.Disperse Blue 165:1, C.I.Disperse Blue 165:2, C.I.Disperse Blue 176, C.I.Disperse Blue 183, C.I. Disperse Blue 185, C.I.Disperse Blue 197, C.I.Disperse Blue 198, C.I.Disperse Blue 201, and C.I.Disperse. Blue 214, C.I.Disperse Blue 224, C.I.Disperse Blue 225, C.I.Disperse Blue 257, C.I.Disperse Blue 266, C.I.Disperse Blue 267, C.I.Disperse Blue 287, C.I.Disperse Blue 354, C.I.Disperse Blue 358, C.I.Disperse Blue 365, C.I.Disperse Blue 368, [0050]<Disperse Green Dye>C.I.Disperse Green 6:1 and C.I.Disperse Green 9, are mentioned.

[0051]Among these colors, preferably, C.I.Disperse Yellow 5, C.I.Disperse Yellow 42, C.I.Disperse Yellow 83, C.I.Disperse Yellow 93, C.I.Disperse Yellow 99, C. I. Disperse Yellow 198, C.I.Disperse Yellow 224, C.I.Disperse Orange 29, C.I.Disperse Orange 49, and C.I.Disperse Orange 73, [0052] C.I.Disperse Red 92, C.I.Disperse Red 126, C.I.Disperse Red 145, C.I.Disperse Red 152, C.I.Disperse Red 159, C.I.Disperse Red 177 and C.I.Disperse. Red 181 and C.I.Disperse. Red 206 and C.I.Disperse. Red 283 and C.I.Disperse. Blue. 60, C.I.Disperse Blue 87, C.I.Disperse Blue 128,

C.I. Disperse Blue 154, C.I. Disperse Blue 201, C.I. Disperse Blue 214, C.I. They are compounds, such as Disperse Blue 224, C.I. Disperse Blue 257, C.I. Disperse Blue 287, and C.I. Disperse Blue 368.

[0053] These colors are desirable examples, and it is not limited to seeing and they may be compounded [ these ] newly.

[0054] (Solvent) As a solvent used for this invention, they are organic solvents with water and miscibility. If those solvents are classified, it can divide into the three following groups. \*\* moistness is high, and have at the end a solvent of the 1st group that is [ that it is hard to evaporate ] excellent in hydrophilic nature, and \*\* hydrophobic atom group, and wettability to the hydrophobic surface is also good -- evaporation drying property -- a solvent of a certain 2nd group, and \*\* -- it has moderate wettability and is a solvent (monohydric alcohol) of the 3rd group of hypoviscosity.

[0055] As a solvent belonging to the 1st group, \*\* Ethylene glycol, a diethylene glycol, Triethylene glycol, tripropylene glycol, glycerin, 1,2,4-butanetriol, 1,2,6-hexanetriol, 1,2,5-pentanetriol, 1,2-butanediol, 1,3-butanediol, 1,4-butanediol, dimethylsulfo KISHIKIDO, diacetone alcohol, Glycerin monoallyl ether, propylene glycol, a butylene glycol, The polyethylene glycol 300, thiodiglycol, N-methyl-2-pyrrolidone, 2-pyrrolidone, gamma-butyrolactone, 1,3-dimethyl-2-imidazolidinone, Sulfolane, trimethylolpropane, trimethylolethane, neopentyl glycol, Ethylene glycol monomethyl ether, ethylene glycol monomethyl ether,

\*\*\*\*\*  
They are propylene glycol monomethyl ether, dipropylene glycol monomethyl ether, beta-dihydroxyethyl urea, urea, acetonylacetone, pentaerythritol, 1,4-cyclohexanediol, etc.

[0056] As a solvent belonging to the 2nd group, \*\* Hexylene glycol, ethylene glycol monopropyl ether, Ethylene glycol monobutyl ether, ethylene glycol monoisobutyl ether, Ethylene glycol monophenyl ether, diethylene-glycol diethylether, Diethylene-glycol monobutyl ether, diethylene-glycol monoisobutyl ether, Triethylene glycol monobutyl ether, triethylene glycol wood ether, Triethylene glycol diethylether, tetraethylene glycol wood ether, Tetraethylene glycol diethylether, propylene glycol monobutyl ether, Dipropylene glycol monomethyl ether, dipropylene glycol monopropyl ether, Dipropylene glycol monobutyl ether, tripropylene glycol monomethyl ether, Glycerol monoacetate, glycerin diacetate, triacetin, ethylene glycol monomethyl ether acetate, diethylene-glycol-monomethyl-ether acetate, cyclohexanol, 1,2-cyclohexanediol, 1-butanol, It is 3-methyl-1,5-pentanediol, 3-hexene-2,5-diol, 2,3-butanediol, 1,5-pentanediol, 2, 4-pentanediol, 2, and 5-hexandiol etc.

[0057] \*\* As a solvent belonging to the 3rd group, they are ethanol, n-propanol, 2-propanol, 1-methoxy-2-propanol, furfuryl alcohol, tetrahydrofurfuryl alcohol, etc.

[0058] A kind or two sorts or more can be used for the above-mentioned solvent, choosing them suitably. A total amount of a water soluble solvent is 5 to 40 % of the weight to the whole ink in general.

[0059] (Other additives) In drainage system distribution ink of this invention, it is possible as other additives to add a pH adjuster, an antiseptic, etc., for example. As a commercial antiseptic stable in a basic field, and effective, pro KUSERU (Zeneka Britain) etc. are typical.

[0060] When the basic physical properties of ink which comprises above materials are summarized, 80-150 nm of viscosity: 2-6 cps, surface tension: 35 - 55 dyn/cm, pH: 7.0-10.0, and mean particle diameter of 80-200 nm is the range of 80-120 nm more preferably. The amount of dispersing element solid content in ink is 1.5 to 20% of the weight of a range preferably one to 25% of the weight in general.

[0061] Content of water in ink is usually 25 to 87% of the weight of a range preferably ten to 93% of the weight.

[0062] Next, the method of preparation of drainage system distribution ink of this invention is explained.

(Atomization of a pigment dispersion object or a disperse dye dispersing element) First, the distributed processing of a water soluble organic solvent, paints, or the disperse dye is carried out using a polymers dispersing agent, and a particle dispersing element of a pigment dispersion object or a disperse dye dispersing element is obtained. The following methods are taken using

material of this invention to obtain a particle dispersing element.

[0063]A pre mixing process is performed in an anionic system polymers dispersing agent solution which has an anionic dissociable group for a wet cake of paints or a disperse dye, it mills with a dispersion device of a high shear rate succeeding, and in order to remove a coarse particle, centrifugal separation treatment is performed. When the target particle diameter is not obtained with sufficient yield with one sort of dispersion devices at this time, it is also effective to use together several sorts of dispersion devices. It is effective to combine a method of using device mixes of a high velocity revolution over 10,000 rpm, a method of making a dispersing agent solution into a jet and making paints contact at high speed or ultrasonic dispersion, and a bead mill not using a bead.

[0064]Then, material for a desired ink formula is added, temperature up is carried out to 35-50 °C depending on the case, and aging processing is performed. Centrifugal separation treatment for obtaining desired mean particle diameter eventually after an appropriate time, pressure filtration, etc. are performed. However, a polymers dispersing agent or a surface-active agent is made to live together at the time of color material composition in the case of an organic color and a disperse dye in which it is difficult to use a diameter of a granule, It is effective to use a raw material of a wet cake state which a polymers dispersing agent or a surface-active agent is made to contact in a method of controlling crystal growth and making it into a diameter of a granule or a stage of a synthetic reaction being completed and depositing a crystal, and crystal growth is controlled, and is a diameter of a granule, and improved wettability.

[0065](Preparation of drainage system distribution ink) Particles of a pigment dispersion object acquired by performing it above, or a disperse dye dispersing element, Water, a water soluble organic solvent which consists of a compound shown by general formula (I), an organic solvent with other water and miscibility, and if needed, the specified quantity is blended, other additive agents are agitated respectively, it distributes uniformly, and drainage system distribution ink of this invention is obtained.

[0066]Drainage system distribution ink of this invention is the ink which used an above-mentioned disperse dye dispersing element or organic pigment dispersions, and is bubble jet water-system distribution ink which can perform stable regurgitation in a bubble jet recorder, namely, can answer a several rounds drive wave number in 3 kHz - 6 kHz.

[0067]Drainage system distribution ink of this invention is applicable to a design towards all uses that use a disperse dye or paints for record using Bubble Jet. Specifically, they are stationery, a color printer, a color plotter, poster printing, signboard printing, implant printing, textile printing, a light filter for liquid crystal displays, etc.

[0068]As a suitable method to record using ink of this invention, and a device, thermal energy corresponding to a record signal is given to indoor ink of a recording head, and a method and a device which are made to generate a drop with this thermal energy are mentioned.

[0069]An example of a head configuration which is the principal part of the device is shown in drawing 1, and drawing 2, and drawing 3. The head 13 is obtained by sticking glass, ceramics or a plastic sheet etc. which has the slot 14 which lets ink pass, and the exothermic head 15 (although a head is shown by a diagram, not limited to this) used for thermal recording. The exothermic head 15 comprises the good substrate 20 of heat dissipation nature, such as the heating resistor layer 18 formed with the protective film 16 in which silicon oxide etc. are made to form, the aluminum electrode 17-1 and 17-2, Nichrome, etc., the accumulation layer 19, and alumina.

[0070]The ink 21 is coming to the regurgitation orifice (micropore) 22, and forms the meniscus 23 with an unillustrated pressure. If an electrical signal is added to the electrode 17-1 and 17-2 now, a field shown by n of the exothermic head 15 will generate heat rapidly, It is generated by air bubbles in the ink 21 which has touched here, the meniscus 23 projects by the pressure, and the ink 21 breathes out, and from the orifice 22, it becomes the record glob 24 and flies toward the recorded material 25.

[0071]An outline view of a multi head which put in order many heads shown in drawing 1 is shown in drawing 3. This multi head sticks the same exothermic head 28 as the glass plate 27 which has the multi-slot 26, and a thing explained to drawing 1, and is manufactured. Drawing 1

is a sectional view of the head 13 along an ink passage, and drawing 2 is a cutting plane in an A-B line of drawing 1.

[0072]One example of an ink-jet recording device incorporating this head is shown in drawing 4. In drawing 4, 61 is a braid as a wiping member, and the end is held by a braid attachment component, turns into a fixed end, and makes a gestalt of a cantilever. The braid 61 is allocated by position which adjoined a record section by a recording head.

[0073]In this example, it is held with a gestalt projected in moving trucking of a recording head. 62 is a cap, it is allocated in a home position which adjoins the braid 61, moves in the direction vertical to the move direction of a recording head, contacts a discharge opening surface, and possesses composition which caps. Further 63 is an ink absorber which adjoins the braid 61 and is allocated, and is held like the braid 61 with a gestalt projected in moving trucking of a recording head. The regurgitation recovering part 64 is constituted by the above-mentioned braid 61, the cap 62, and the absorber 63, and removal of moisture of an ink discharge opening face, dust, etc. is performed by the braid 61 and the absorber 63.

[0074]It is a recording head which records on a recorded material which counters a discharge opening surface which 65 has a regurgitation energy generation means and allotted a delivery by breathing out ink, and 66 is a carriage for carrying this recording head 65 and moving the recording head 65. The carriage 66 engaged with the guide shaft 67 slidably, and has connected some carriages 66 with the belt 69 driven by the motor 68 (un-illustrating). Thereby, movement of the carriage 66 is attained along with the guide shaft 67, and it becomes movable [ a record section by the recording head 65, and its adjoining field ].

[0075]51 is a feeding part for inserting a recorded material, and 52 is a paper feed roller driven by an unillustrated motor. Paper is delivered to a delivery unit which arranged the paper ejecting roller 53 as a recorded material is fed to a discharge opening surface of a recording head, and a position which counters by these composition and record advances by it.

[0076]In the above-mentioned composition, when the recording head 65 returns to a home position by end of record, etc., the cap 62 of the head recovering part 64 is evacuated from moving trucking of the recording head 65, but the braid 61 is projected in moving trucking. As a result, wiping of the discharge opening surface of the recording head 65 is carried out. When the cap 62 caps in contact with a regurgitation side of the recording head 65, the cap 62 moves so that it may project in moving trucking of a recording head.

[0077]When the recording head 65 moves to a recording start position from a home position, the cap 62 and the braid 61 are in the same position as a position at the time of the above-mentioned wiping. As a result, also in this movement, wiping of the discharge opening surface of the recording head 65 is carried out.

[0078]Movement at a home position of the above-mentioned recording head moves to a home position which adjoined a record section at the predetermined intervals, not only the time of an end of record, and regurgitation recovery but while moving in a record section for record of a recording head, and the above-mentioned wiping is performed with this movement.

[0079]Drawing 5 is a figure showing an example of an ink cartridge which accommodated ink supplied to a head via an ink supply member, for example, a tube. 40 is an ink storage in which ink for supply was accommodated, for example, an ink bag, and the plug 42 made of rubber is formed at the tip here. By inserting a needle (un-illustrating) in this plug 42, ink in the ink bag 40 is closed, if supply on a head is possible. 44 is an ink absorber which receives waste ink. Especially as an ink seat part, it is preferred for this invention polio REFUFIN and that a liquid-facing surface with ink is formed with polyethylene.

[0080]\*\*\*\* which a head and an ink cartridge like the above show to not only a thing used as a different body but drawing 6 as an ink-jet recording device used by this invention -- it is used suitably also for that with which they were united.

[0081]In drawing 6, 70 is a recording unit, an ink seat part which accommodated ink into this, for example, an ink absorber, is stored, and ink in this ink absorber has composition breathed out as an ink droplet from the head section 71 which has two or more orifices. As a material of an ink absorber, it is preferred for this invention to use polyurethane.

[0082]72 is an air communicating port for making the atmosphere open an inside of a recording

unit for free passage. This recording unit 70 is replaced with and used for a recording head shown by drawing 4, and attachment and detachment of it are attained to the carriage 66.

[0083]

[Example]Next, an example is given and this invention is explained concretely. The value which expressed that a part was a weight percentage with the following explanation, and weight average molecular weight measured by the GPC method which made styrene polymer the standard, and mean particle diameter are the numerical values measured by dynamic light scattering.

[0084]the example 1 [black ink B-1] anionic system polymers P-1 (styrene methacrylic acid-ethyl acrylate: -- the acid value 400, the weight average molecular weight 6000, and the solution of 20 % of the weight of solid content.) Neutralizer: The following carbon black dispersing elements B-1 were created, using monoethanolamine as a polymers dispersing agent.

[0085]

40 copies of P-dispersing element B-11 solution (20 % of the weight of solid content) carbon black MA100 (made by Mitsubishi Kasei Corp.) 24-copy ethylene glycol 20-copy water 116 copies[0086]Such materials were taught to the batch type vertical mold sand mill (made by eye MEKKUSU), and distributed processing was performed for 3 hours, having been filled up with the glass bead of the diameter of 1 mm as media, and water-cooling it. The viscosity of the liquid after distribution was 9 cps, and pH was 10.0. These dispersion liquid were covered over the centrifuge, the coarse particle was removed, and mean-particle-diameter 135mmicro and the dispersing element B-1 of 13% of solid content were obtained.

[0087]

5 mol of ethylene oxide addition compound ten-copy glycerin ten-copy isopropyl alcohol three-copy water of ink dispersing element B-1 (13% of solid content) 50-copy phenol 27 copies are added, It fully agitated and the viscosity of 3.2 cps, surface tension 45 dyn/cm, and the black ink jet ink B-1 of pH 10.0 were obtained.

[0088]the example 2 [yellow ink Y-2] anionic system polymers P-2 (styrene acrylic acid-methylmethacrylate: -- the acid value 280, the weight average molecular weight 11000, and the solution of 20 % of the weight of solid content.) Neutralizer: The following yellow dispersing elements Y-2 were created, using diethanolamine as a dispersing agent.

[0089]

35 copies of P-dispersing element Y-22 solution (20 % of the weight of solid content) pigment yellow 74 Distributed processing was performed like the 25-copy ethylene glycol 15-copy water 125 or less copy example 1, and mean-particle-diameter 125mmicro and the dispersing element Y-2 of 15% of solid content were obtained.

[0090]

10 copies of 10 mol of ethylene oxide addition compound ten-copy glycerin isopropyl alcohol three-copy water of ink Y-2 dispersing-element Y-2 (15% of solid content) 50-copy phenol Carry out 27 copies in this way, and Viscosity of 2.8 cps, Surface tension 44 dyn/cm and the yellow color ink jet ink Y-2 of pH 9.5 were obtained.

[0091]The following yellow dispersing elements Y-3 were created using the example 3 [yellow ink Y-3] anionic system polymers P-3 (styrene acrylic-acid-n-butyl acrylate: the acid value 360, the weight average molecular weight 9000, solution of 20 % of the weight of solid content, neutralizer:morpholine) as a dispersing agent.

[0092]

35 copies of P-dispersing element Y-33 solution (20 % of the weight of solid content) pigment yellow 109 Distributed processing was performed like the 24-copy ethylene glycol six-copy water 135 or less copy example 1, and the dispersing element Y-3 of mean-particle-diameter 120mmicro was obtained.

[0093]

Fully agitate the 5 mol of ethylene oxide addition compound ten-copy glycerin ten-copy diethylene-glycol seven-copy water 23-copy above-mentioned ingredient of ink Y-3 dispersing-element Y-3 (15% of solid content) 50 copy para clo RUF E Norian, and The viscosity of 3.2 cps, surface tension 46 dyn/cm, The yellow color ink jet ink Y-3 of pH 9.5 was obtained.



[0094]The following cyan color dispersing elements C-4 were created using the example 4 [cyan ink C-4] anionic system polymers P-1 as a dispersing agent like Example 1.

[0095]

30 copies of P-dispersing element C-41 solution (20 % of the weight of solid content) pigment blue 15:3 24 copies (fast gene blue FGF, the Dainippon Ink chemicals company make)  
Distributed processing was performed like the ethanol 11-copy water 135 or less copy example 1, and mean-particle-diameter 120mmicro and the dispersing element C-4 of 15% of solid content were obtained.

[0096]

4 mol of ethylene oxide addition compound ten-copy glycerin ten-copy diethylene-glycol seven-copy water of ink C-4 dispersing-element C-4 (15% of solid content) 50 copy para methyl phenol Fully agitate the material of 23 or more copies, and Viscosity of 3.3 cps, surface tension 47 dyn/cm, The cyan color ink jet ink C-4 of pH 9.6 was obtained.

[0097]Using the example 5 [magenta ink M-5] anionic system polymers P-1 as a dispersing agent, the pigment red 122 (made by the Dainippon Ink chemicals company) was distributed like Example 1, and the magenta chromatism object M-5 was created. The mean particle diameter of this dispersing element was 145mmicro and 18% of solid content.

[0098]

M-ink 5 dispersing element M-5 20 mol of ethylene oxide addition compound 15-copy N-methyl-pyrrolidone ten-copy training ethylene-glycol-monomethyl-ether five-copy water of 40 copy para clo RUFE Norian Fully agitate the material of 30 or more copies, and Viscosity of 3.5 cps, Surface tension 43 dyn/cm and the magenta color ink jet ink M-5 of pH 9.4 were obtained.

[0099]It distributed like Example 2, using the example 6[disperse dye blue ink BL-6] anionic-system polymers P-2 as a dispersing agent, and blue chromatism object BL-6 of the following was created.

[0100]

20 copies of P-dispersing element BL-62 solution (20 % of the weight of solid content) C.I. day sparse blue 79 wet cake 32 copies (solid content)

The mean particle diameter of the powder object was 125mmicro and 17% of solid content diethylene-glycol 15-copy water 141-copy at this rate.

[0101]

15 mol of ethylene oxide addition compound seven-copy water of ink BL-6 dispersing-element BL-6 (17% of solid content) 50-copy glycerin 15-copy phenol Fully agitate 28 copies of ingredients of these, and Viscosity of 2.5 cps, Surface tension 43 dyn/cm and blue color ink-jet-ink BL-6 of pH 9.7 were obtained.

[0102]the example 7 [disperse dye red ink R-7] anionic system polymers P-5 (styrene acrylic acid-ethyl acrylate: -- the acid value 250, the weight average molecular weight 13000, and the solution of 20 % of the weight of solid content.) Neutralizer: The following red chromatism objects R-7 were created, using aminomethyl propanol as a dispersing agent.

[0103]

the 20 copies of P-dispersing element R-75 solution (20 % of the weight of solid content) C.I. day sparse red 158 -- wet -- cake 24 copy (solid content)  
Distributed processing was performed like the isopropyl alcohol ten-copy water 146 or less copy example 1, and mean-particle-diameter 115mmicro and the dispersing element R-7 of 13.5% of solid content were obtained.

[0104]

R-ink 7 dispersing element R-7 15 mol of ethylene oxide addition compound ten-copy ethylene glycol diethylether five-copy water of 40-copy thiodiglycol 16-copy ethylphenol Fully agitate 29 copies of ingredients of these, and Viscosity of 3.0 cps, surface tension 47 dyn/cm, The red color ink jet ink R-8 of pH 9.6 was obtained. The solid content of the last preparation things was about 5 % of the weight.

[0105]The example 8 [disperse dye yellow ink Y-8] anionic system polymers P-5 (styrene maleic-acid-n-butyl acrylate: the acid value 210, the weight average molecular weight 7000, solution neutralizer:triethanolamine of 20 % of the weight of solid content) are used as a

dispersing agent, The following yellow dispersing elements Y-8 were created.

[0106]

15 copies of P-dispersing element Y-85 solution (20 % of the weight of solid content) C.I. day sparse yellow 64 wet cake 28 copies (solid content)

Distributed processing was performed like the example 1 of an ethylene glycol 20-copy water 137 or less copy experiment, and mean-particle-diameter 136mmicro and the dispersing element Y-8 of 15% of solid content were obtained.

[0107]

Y-ink 8 dispersing element Y-8 4 mol of ethylene oxide addition compound ten-copy thio jig record ten-copy glycerin of 45-copy phenol Fully agitate five copies of ingredients of these, and Viscosity of 2.7 cps, Surface tension 51 dyn/cm and the yellow color ink JIETO ink Y-8 of pH 9.2 were obtained.

[0108] The following magenta chromatism objects M-9 were created using the solution of the monoethanolamine salt of the example 9 [magenta color ink M-9] anionic system polymers P-5 (styrene maleic-acid-n-butyl acrylate: the acid value 210, weight average molecular weight 7000) as a dispersing agent.

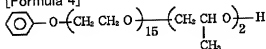
[0109]

15 copies of P-dispersing element M-95 solution (20 % of the weight of solid content) Scarlett F2B-02 paste 30-copy ethylene glycol ten-copy water The 130 copy above-mentioned material is pre mixed well, Distributed processing was performed like Example 1 and mean-particle-diameter 128mmicro and the dispersing element M-9 of 9.0% of solid content were obtained.

[0110]

M-ink 9 dispersing element M-9 15 mol of ethylene oxide and ten copies of 2 mol of propylene oxide addition compounds (compound of the following structure) of 60-copy phenol [0111]

[Formula 4]



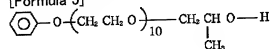
[0112]

Glycerin seven-copy ethylene glycol ten-copy isopropyl alcohol four-copy water Agitation mixing of nine copies of ingredients of these was fully carried out, and the viscosity of 2.7 cps, surface tension 47 dyn/cm, and the magenta color ink jet ink M-9 of pH 8.8 were obtained.

[0113]

M-ink 10 dispersing element M-9 10 mol of ethylene oxide and eight copies of 1 mol of propylene oxide addition compounds (compound of the following structure) of 60-copy phenol [0114]

[Formula 5]



[0115]

Thiodiglycol 13-copy glycerin ten-copy water Agitation mixing of nine copies of ingredients of these was fully carried out, and the viscosity of 2.4 cps, surface tension 55 dyn/cm, and the magenta color ink JIETO ink M-10 of pH 8.9 were obtained.

[0116] In the ink Y-2 of the comparative example 1 [comparative example ink CY-1] example 2, the ink which used the diethylene glycol instead of 10 mol of ethylene oxide addition compound of phenol was created, and it was referred to as comparative example ink CY-1.

[0117] In the ink Y-3 of the comparative example 2 [comparative example ink CY-2] example 3, the ink which used ethylene glycol instead of 5 mol of ethylene oxide addition compound of PARAKURORU phenol was created, and it was referred to as comparative example ink CY-2.

[0118] In the ink C-4 of the comparative example 3 [comparative example ink CC-3] example 4, glycerin was used instead of 4 mol of ethylene oxide addition compound of PARAME chill phenol — ink creation was carried out and it was referred to as comparative example ink CC-3.

[0119] In the ink BL-6 of the comparative example 4 [comparative example ink CBL-4] example 6,

the ink which used triethylene glycol instead of 15 mol of ethylene oxide addition compound of phenol was created, and it was referred to as comparative example ink CBL-4.

[0120]In the ink Y-2 of the comparative example 5 [comparative example ink CY-5] example 2, the ink which used 3 mol of ethylene oxide addition compound of phenol instead of 10 mol of ethylene oxide addition compound of phenol was created, and it was referred to as comparative example ink CY-5.

[0121]In the ink Y-3 of the comparative example 6 [comparative example ink CY-6] example 3, the ink which used 3 mol of ethylene oxide addition compound of PARAKURORU phenol instead of 5 mol of ethylene oxide addition compound of PARAKURORU phenol was created, and it was referred to as comparative example ink CY-6.

[0122]In the ink C-4 of the comparative example 7 [comparative example ink CC-7] example 4, 30 mol of ethylene oxide addition compound of PARAME chill phenol was used instead of 4 mol of ethylene oxide addition compound of PARAME chill phenol — ink creation was carried out and it was referred to as comparative example ink CC-7.

[0123]In ink BL-6 of the comparative example 8 [comparative example ink CBL-8] example 6, the ink which used 15 mol of ethylene oxide addition compound of glycerin instead of 15 mol of ethylene oxide addition compound of phenol was created, and it was referred to as comparative example ink CBL-8.

[0124]Each ink of each example and each comparative example was filled up with ~~test-method~~ [regurgitation durability test] 360dpi into the ink-jet recording device which carries the bubble jet recording head which has 64 nozzles via the ink supply tube. The droplet quantity of 4 kHz and a single dot of the drive frequency of a recorder is 80ng. The continuation regurgitation examination of  $5 \times 10^8$  PASURU using 32 nozzles of an every other was carried out on this

condition. After the  $5 \times 10^8$  PASURU regurgitation, the judgment printed the document, the poor pattern, and the test document containing a ruled line, respectively, and evaluated degradation of printing nature the first stage. This result was shown in Table 1.

[0125]Evaluation O — a clear character — it is uniform and vivid — poor — Ruled line printing \*\* which prints and gets twisted and which is not — a little blurred character. Poor printing as which the fall of concentration is regarded, ruled line printing [ which \*\*\*\* has generated ] x — The character, uneven and thin poor printing, and the non-regurgitation which it is blurred and are hard to read are also generated, and, in an actual use top problem, disordered ruled line printing O is a level which is not.

[0126][Preservation stability examination] 50 ml of each ink of each example and each comparative example was filled in the shot heat-resistant bottle with a content volume of 100 ml, and was sealed, and the promotion retention test for three months was done at 60 \*\*. The judgment measured after-preservation viscosity and judged the quality of preservability. This result was shown in Table 1.

[0127]Evaluation O — There is almost no viscosity rise and there is also no rise of mean particle diameter.

O — Within 10%, settlements have few viscosity rises to the first stage.

\*\* — \*\*\*\* and precipitation of viscosity change have occurred 10 to 50% to the first stage.

x — It is gelling. Or it is hard precipitation.

O In an actual use top problem, O is a level which is not.

[0128][Textile-printing print test] The color ink JIETO recorder which carries the bubble jet recording head which has 64 nozzles for the ink of Examples 6, 7, and 8 and the comparative examples 4 and 8 by 360dpi was filled up, and color recording was performed to the polyester textile. It heated in steam for 8 minutes at 180 \*\* after record, washing processing of the conventional method was performed, and the textile-printing thing was obtained. The visual judgment was carried out and the level dyeing nature of the obtained textile-printing thing was evaluated. This result was shown in Table 1.

[0129]Evaluation O — There is no coloring nonuniformity of a printed part and it is clear \*\*, — x which there is coloring nonuniformity a little, it got twisted and the blur has generated — The concentration to which it gets twisted and a blur is conspicuous with coloring nonuniformity is

also thin. [0130]

[Table 1]

表 1

	インク	吐出耐久性 試験	保存安定性 試験	捺染プリント テスト
実施例 1	B-1	○	◎	-
実施例 2	Y-2	○	◎	
実施例 3	Y-3	○	◎	
実施例 4	C-4	○	◎	
実施例 5	M-5	○	◎	
実施例 6	BL-6	○	◎	○
実施例 7	R-7	○	◎	○
実施例 8	Y-8	○	◎	○
実施例 9	M-9	○	◎	-
比較例 1	CY-1	×	◎	-
比較例 2	CY-2	×	◎	
比較例 3	CC-3	×	◎	
比較例 4	CBL-4	×	◎	×
比較例 5	CY-5	△	△	-
比較例 6	CY-6	△	×	
比較例 7	CC-7	×	○	
比較例 8	CBL-8	△	◎	△

[0131]

[Effect of the Invention]As explained above, the drainage system distribution ink of this invention is the ink for bubble jets which used a disperse dye dispersing element or organic pigment dispersions.

It excels in preservation stability and the stable regurgitation in a bubble jet recorder can be performed.

[0132]According to the drainage system distribution ink of this invention and the ink jet recording method using this, and the recorder, when color recording is performed to a regular paper or textiles, there are not a blot and generating of feathering, and it excels in fixability, and excels in color enhancement, and the good printing quality of robustness is obtained.

[Translation done.]

【物件名】

刊行物 4

刊行物 4

(10) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-143802

(43) 公開日 平成8年(1996)6月4日

(51) Int. Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 09 D 11/00	PSZ			
B 41 J 2/01				
B 41 M 5/00		E		
C 09 D 11/02	PTG			
B 41 J 3/04 1 0 1 Y				
審査請求 未請求 請求項の数 8 F D (全 15 頁)				

【添付書類】

15 085

(21) 出願番号	特開平8-307133	(71) 出願人	000001007 キヤノン株式会社 東京都大田区下丸子3丁目30番2号
(22) 公開日	平成8年(1994)11月17日	(72) 発明者	野口 弘道 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ ノン株式会社内
		(72) 発明者	高田 文 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ ノン株式会社内
		(72) 発明者	城田 宏 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ ノン株式会社内
		(74) 代理人	弁理士 渡辺 徳廣 最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 バブルジェット用水系分散インク、これを用いるインクジェット記録方法および記録装置

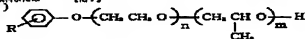
(57) 【要約】

【目的】 バブルジェット記録で安定した吐出を行なうことができる、普通紙や布帛類に対して定着性、発色性に優れ、洗浄性の良好なバブルジェット用水系分散インク、これを用いるインクジェット記録方法および記録装置を提供する。

【構成】 少なくとも水、水溶性有機溶剤、顔料または分散剤 (I) 。

分散染料を分散剤を用いて分散処理した顔料分散体あるいは分散染料分散体を含む水系分散インクにおいて、分散剤がアニオン性界面活性剤を有する高分子分散剤であり、かつ水溶性有機溶剤が下記一般式 (1) で示される化合物からなるバブルジェット用水系分散インク、これを用いるインクジェット記録方法および記録装置。

【化 1】

(R: H, CH<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> 又は Cl, m: 4~2

0の整数, n: 0~2の整数)

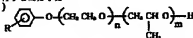
(2)

特開平9-143802

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも水、水性有機溶剤、顔料または分散染料を分散剤を用いて分散処理した顔料分散体あるいは分散染料分散体を含有する水系分散インクにおいて、前記分散剤がアニオン性界面活性剤を有する高分子

—式(1)—



(式中、RはH、CH<sub>3</sub>、CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>またはClを示し、nは4〜20の整数を示す。mは0〜2の整数を示す。)

【請求項2】 インクジェット方式により形成したインク滴を被記録材に付着させて記録を行うインクジェット記録方法において、前記インクとして前記請求項1に記載のインクを適用することを特徴とするインクジェット記録方法。

【請求項3】 前記インクジェット方式が、インクに熱エネルギーを作用させる方式である請求項2に記載のインクジェット記録方法。

【請求項4】 荷電ローターの側溝端を吐出エネルギー発生源として用いた記録ヘッドからインクを吐出して記録する請求項2に記載のインクジェット記録方法。

【請求項5】 インクを収容したインク収容部を有するインクカートリッジにおいて、前記インクとして前記請求項1に記載のインクを適用したことを特徴とするインクカートリッジ。

【請求項6】 インクを収容したインク収容部と前記インクをインク滴として吐出するためのヘッド部とを共に有する記録ユニットにおいて、前記インクとして前記請求項1に記載のインクを適用したことを特徴とする記録ユニット。

【請求項7】 前記ヘッド部において、前記インクに熱エネルギーを作用させてインク吐出を行う請求項6に記載の記録ユニット。

【請求項8】 インクジェット方式により形成したインク滴を被記録材に付着させて記録を行うインクジェット記録装置において、前記請求項5乃至7のいずれかに記載のインクカートリッジ又は記録ユニットを有することを特徴とするインクジェット記録装置。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は顔料あるいは分散染料を用いたバブルジェット用水系分散インク、これを用いるインクジェット記録方法および記録装置に関する。さらに詳しくは、バブルジェット方式のインクジェット記録装置における吐出性能に優れ、水系インクの吸収性を有する記録用紙、すなわちインクジェット用紙、上質紙、コピー用紙、レター用紙、熱転写用紙、ワイヤードットプリンタ用ビジネスフォーム紙などのいわゆる普通紙、

微剤であり、かつ前記水溶性有機溶剤が下記一般式

(1) で示される化合物からなることを特徴とするバブルジェット用水系分散インク。

【化1】

微剤であり、かつ前記水溶性有機溶剤が下記一般式(1)で示される化合物からなることを特徴とするバブルジェット用水系分散インク。

【0002】

【従来の技術】 近年、筆記具に水性顔料分散体インクとして用いられるようになってきた。その目的は耐水性、耐光性等の堅牢性を与える最も良い材料系であるからである。これらの背景としては、顔料や油性染料、分散染料の水系微粒子分散技術の発展がある。このような低粘度で長期の保存安定性を確保できる顔料分散技術がインクジェットに応用する試みも進んで来ている。

【0003】 しかしながら、バブルジェット方式のように瞬間的に高い熱を直接インクに与え、インク自身を消滅させ微滴形成と吐出エネルギーとするのを記録原理とする方式では、上記の分散技術により得られた分散体をそれだけでバブルジェット用インクとして使用することには大きな困難があった。その理由は、端的には記録ヘッドの加熱素子上で分散体が凝集することである。したがって、なんらかの手段で、凝集を抑制するか、凝集しても吐出を継続できる材料や手段、あるいはデバイス構造が必要であった。とりわけ有機顔料、分散染料などでは平均粒径が、0.2 μmあるいはそれ以下の微粒子に分散することはそれ自体も困難であり、工業的な意味で到達可能な粒子サイズには制限があり、その条件下で吐出持続性を付与することが必要であった。

【0004】 一方、インクジェット用の水性顔料インクとしては、特開平2-255875号公報、特開平4-334870号公報、特開平4-57859号公報、特開平4-57860号公報等の発明が開示されている。しかし、これらの発明に係わる水性顔料インクは、有機顔料や分散染料の微粒子分散、及びそれらのバブルジェット方式における吐出性という課題を解決するインクとしては充分ではない。

【0005】 また、特開平62-14188号公報には、インクジェット水性インクにおいて、ポリエチレングリコールフェニルエーテルおよびその誘導体からなる化合物を用いると、染料を使用するインクにおいて、めづまり性の改善、乾固性(紙への浸透性)とにじみの両

(9)

特開平8-143802

3

4

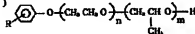
立に有効であるとされている。そして、該発明で使用される化合物は水に対する溶解度が室温で2〜3%以下であるとされている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記した従来技術に鑑みて到達したものであり、顔料分散体または分散染料分散体を用いたインクであり、保存安定性に優れ、バブルジェット記録装置における安定した吐出を行なうことができるバブルジェット用水系分散インクを提供することを目的とするものである。

【0007】また、本発明は、普通紙や布帛類に対してカラー記録を行った場合、にじみ、フェザリングの発生が無く、定着性に優れ、かつ褪色性に優れ、堅牢性の良好な印字物が得られるバブルジェット用水系分散インクを提供することを目的とするものである。

一般式(1)



(式中、RはH、CH<sub>3</sub>、CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>またはC<sub>1</sub>を示し、nは4〜20の整数を示す。mは0〜2の整数を示す。)

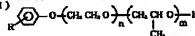
また、本発明は、インクジェット方式により形成したインク液を被記録材に付着させて記録を行うインクジェット記録方法において、前記インクとして前記に記録のバブルジェット用水系分散インクを適用することを特徴とするインクジェット記録方法である。

【0011】また、本発明は、薄層ヒーターの潤滑液を吐出エネルギー発生装置として用いた記録ヘッドから前記に記録のバブルジェット用水系分散インクを吐出して記録するインクジェット記録方法である。

【0012】また、本発明は、インクを収容したインク収容部を有するインクカートリッジにおいて、前記インクとして前記に記録のバブルジェット用水系分散インクを適用したことを特徴とするインクカートリッジである。

【0013】また、本発明は、インクを収容したインク収容部と前記インクをインク滴として吐出するためのヘッド部とを共に有する記録ユニットにおいて、前記インクとして前記に記録のバブルジェット用水系分散インクを適用したことを特徴とする記録ユニットである。

一般式(1)



【0019】式中、RはH、CH<sub>3</sub>、CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>またはC<sub>1</sub>を示し、nは4〜20、好ましくは5〜20、さらに好ましくは10〜18の整数を示す。また、mは0〜2の整数を示す。すなわち、エチレンオキシドの付加モル数は4以上20以下である。

【0008】また、本発明は、上記のバブルジェット用水系分散インクを用いるインクジェット記録方法、機器および記録装置を提供することを目的とするものである。

【0009】

【課題を解決するための手段】即ち、本発明は、少なくとも水、水溶性有機溶剤、顔料または分散染料を分散剤を用いて分散処理した顔料分散体あるいは分散染料分散体を含有する水系分散インクにおいて、前記分散剤がアニオン性界面活性剤を有する高分子分散剤であり、かつ前記水溶性有機溶剤が下記一般式(1)で示される化合物からなることを特徴とするバブルジェット用水系分散インクである。

【0010】

【化2】

【0014】また、本発明は、インクジェット方式により形成したインク液を被記録材に付着させて記録を行うインクジェット記録装置において、前記に記録のインクカートリッジ又は記録ユニットを有することを特徴とするインクジェット記録装置である。

【0015】以下、本発明を詳細に説明する。本発明のバブルジェット用水系分散インク(以下、「水系分散インク」と記す)は、上記した従来技術では困難とされていたバブルジェット方式における吐出性能、微粒子化が困難な顔料、分散染料に対して付与することを可能にしたところに特徴がある。

【0016】本発明の水系分散インクは、アルカリ可溶型のアニオン性界面活性剤を有する高分子分散剤によって顔料あるいは分散染料を微粒子分散して分散染料分散体あるいは顔料分散体とすると共に、吐出性能を高めるために新規な水溶性有機溶剤が必須に使用される。

【0017】本発明で選択使用される水溶性有機溶剤は、フェノールあるいはその誘導体のエチレンオキシド付加化合物であり、下記一般式(1)で示される化合物からなることを特徴とする。

【0018】

【化3】

【0020】上記の一般式(1)で示される化合物は充分な水溶性があるとともに弱い界面活性能力を有する。ここで弱い界面活性能力とは乳化、可溶化力を得ている。エチレンオキシドの付加モル数が3以下である、有機染料あるいは分散染料の分散体を用いたインクに対し、

(4)

特開平8-143802

5

バブルジェット記録ヘッドにおける長期の吐出持続性は得られ無い。好ましいエチレンオキシドの付加モル数は5モル以上である。付加モル数が20を越えたと吐出耐久性の向上の効果は再び小さくなる。

【0021】プロピレンオキシドの付加モル数は0〜2であり、わずかのプロピレンオキシドの付加によって、一般式(1)の化合物の粘度が低下し、使用しやすくなる。とりわけ、 $n \geq 15$ の場合に、 $m$ は1〜2とすることが好ましく、 $n < 15$ では、 $m$ は0〜1が好ましい。

【0022】また、比較的長いエチレンオキシド鎖を有する一般式(1)で示される化合物は、従来用いられているグリコール類と類似しているが、片末端がフェノールあるいはその誘導体であることは本質的に重要である。末端に疎水性の原子団は必要であり、たとえば同じ極性の分子鎖長のポリオキシエチレンあるいは、トリエチレングリコールなどのグリコール類ではその乳化、可溶性等の性能は全く不十分である。末端の疎水性の原子団がアルキル置換されたフェノールの場合、アルキル基の炭素数が2以下であり、それ以上であると、水溶性が低下し好ましくない。フェノールは塩基で置換されたものも有効である。なお、置換基がパラクロロフェノールの場合、水溶性が低くなるものでエチレンオキシド鎖は置換されていない場合より良いことが必要であり、好ましくは5以上の置換数が必要である。

【0023】これらの水溶性有機溶剤が添加された本発明の水系分散インクは、アルカリ可溶性のアニオン性染料を有する高分散分散剤の安定性に悪影響を与えることもなく、水系分散インクの保存安定性は良好である。これらの水溶性有機溶剤が吐出性能を高める理由は明かでないが、上記した特徴がヒーターとで熱的に生じた分散破壊、すなわち粒子凝集とその沈着をヒーター表面から取り去り易く作用していると考えられる。

【0024】本発明における一般式(1)で示される化合物は、水溶性溶剤として使用するために水に対する溶解度が5〜50％と高いものである。

【0025】本発明の水系分散インクにおける水溶性有機溶剤の添加量は通常1〜30重量%、好ましくは3〜20重量%である。1重量%未満では溶解性に不十分となり、30重量%を越えると粘度が高くなり、両液の粘度が低下するので好ましくない。

【0026】原料としてカーボンブラックを使用する場合には、高分散分散剤だけで小粒径で吐出性の良い分散体が得られる場合もあり、そのときにはこのような水溶性有機溶剤は必ずしも必要としない。更に又、本発明の水系分散インクはポリエステル樹脂含有布帛類への染染においても有用であって、特に均染性を向上させる効果を有する。

【0027】(高分散分散剤) 本発明の水系分散インクに使用される高分散分散剤は、アルカリ可溶性の水溶性

樹脂であり、重量平均分子量は1000〜30000であり、好ましくは3000〜15000の範囲である。具体的には、スチレン、スチレン誘導体、ビニルナフタレン、ビニルナフタレン誘導体、アクリル酸のアルキルエステル、メタクリル酸のアルキルエステル等の疎水性モノマーと、 $\alpha$ 、 $\beta$ -エチレン性不飽和カルボン酸及びその誘導体アルコールエステル、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、イタコン酸、フマル酸、及びそれらの誘導体等の親水性モノマーからなる共重合体及びそれらの塩である。

【0028】塩を形成する塩基としては、アルカリ金属イオン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミンなどのアルコールアミン類である。共重合体はランダム、ブロック、グラフト等のいずれの構造を有していてもよい。数値は100〜450、好ましくは130〜400の範囲である。

【0029】本発明に使用される高分散分散剤としては、さらにポリビニルアルコール、カルボキシメチルセルロース等の水溶性ポリマー、ナフタレンスルホン酸カルボキシメチル誘導体、ポリスチレンスルホン酸等の水溶性樹脂も使用することが可能である。

【0030】本発明においては、原料または分散染料を高分散分散剤を用いて分散処理した原料分散体あるいは分散染料分散体形成する。原料分散体の場合には、高分散分散剤の使用量は、原料の重量：分散剤の重量で10：3から10：0.5の範囲である。適性な比率は選択した原料と高分散分散剤とを用いて実際に得る平均粒径、粘度、安定性、分散効率などの観点から実験的に決定される。バブルジェット記録装置に用いる本発明の水系分散インクにおいて、原料に溶解せず溶解している高分散分散剤の量は、インク中で2重量%以下であることが好ましい。

【0031】また、分散染料分散体の場合には、高分散分散剤の使用量は、分散染料の重量：分散剤の重量で1：3から20：1の範囲である。

【0032】(塩基) 本発明のインクに用いられる高分散分散剤を水系に用いるには、塩基が必要である。そのために好適な塩基としては、エタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、 $N$ -メチルエタノールアミン、 $N$ -エチルジエタノールアミン、 $2$ -アミノ- $2$ -メチルプロパノール、 $2$ -エチル- $2$ -アミノ- $1$ - $3$ -プロパンジオール、 $2$ - $(2$ -アミノエチル)エタノールアミン、トリス(ヒドロキシメチル)アミノメタン、アンモニア、ピペリジン、モルホリン、 $\beta$ -ジヒドロキシエチル炭素などの有機塩基、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウムなどの無機塩基が用いられる。

【0033】最適な塩基種は選択した原料、分散剤の種類によって異なるが、不揮発性で安定、かつ保水性の高いものが好ましい。用いる塩基の量は基本的には高分散



(9)

特開平8-143802

7

分散剤の増量から計算される量から、それを中和するために必要な塩基量としてそれぞれ用いられる。場合によっては、酸の当量を上回る量の塩基を用いる場合がある。それは、分散性向上、インクのpH調整、耐水性の調整、保護性の向上などの目的で行う。

【0034】(顔料)本発明で使用する水系分散インクに含有される顔料の量はインク全体に対して1〜20重量%、好ましくは2〜12重量%の範囲で用いる事が好ましい。

【0035】黒インクに使用されるカーボンブラックとしては、フーネス法、チャネル法で製造されたカーボンブラックで、一次粒径が15から40nm、BET法による比表面積が50〜300m<sup>2</sup>/g、DBP吸油量が40〜150ml/100g、潤滑分が0.5から10%、pH値が2〜9を有するものが好ましい。

【0036】それらのカーボンブラック顔料(C.I. Pigment Black 7)としてはNo.2300, No.900, MCF-88, No.33, No.40, No.45, No.52, MA7, KA8, MA100, No.22008 (以上三菱化成社製)、Raven 700, Raven 5750, Raven 5250, Raven 5000, Raven 3500, Raven 1255 (以上コロンビア社製)。

【0037】Regal 400R, Regal 330R, Regal 660R, No. gul L, Monarch 700, Monarch 800, Monarch 880, Monarch 900, Monarch 1000, Monarch 1100, Monarch 1300, Monarch 1400 (以上キャボット社製)。

【0038】Color Black FW1, Color Black FW2, Color Black FW3, Color Black FW8, Color Black FW200, Color Black S150, Color Black S180, Color Black S170, Printex 35, Printex U, Printex V, Printex 140V, Printex 140V, Special Black 6, Special Black 5, Special Black 4A, Special Black 4 (以上デグサ社製)等を使用することが出来る。

【0039】イエローインクに使用される顔料としては、C.I.Pigment Yellow 12, C.I.Pigment Yellow 13, C.I.Pigment Yellow 14, C.I.Pigment Yellow 15, C.I.Pigment Yellow 17, G.I.Pigment Yellow-73, C.I.Pigment Yellow 74, C.I.Pigment Yellow 75, C.I.Pigment Yellow 83, C.I.Pigment Yellow 108, C.I.Pigment Yellow 109, C.I.Pigment Yellow 110, C.I.Pigment Yellow 118, C.I.Pigment Yellow 182。

【0040】マゼンタインクとして使用される顔料としては、C.I.Pigment Red 5, C.I.Pigment Red 7, C.I.Pigment Red 12, C.I.Pigment Red 112, C.I.Pigment Red 122, C.I.Pigment Red 123, C.I.Pigment Red 168, C.I.Pigment Red 184, C.I.Pigment Red 202。

【0041】シアニンインクとして使用される顔料としては、C.I.Pigment Blue 1, C.I.Pigment Blue 2, C.I.Pigment Blue 3, C.I.Pigment Blue 15:3, C.I.Pigment Blue 16, C.I.Pigment Blue 22, C.I.Pigment Blue 60, C.I.Vat Blue 4, C.I.Vat Blue 60, 等が挙げられる。

【0042】以上の他にレッド、グリーン、ブルー、中緑色が必要とされる場合には以下の顔料を単独または併用して用いることが好ましい。C.I.Pigment Red 209, C.I.Pigment Red 224, C.I.Pigment Red 177, C.I.Pigment Red 194, C.I.Pigment Orange 43, C.I.Vat Violet 3, C.I.Pigment Violet 19, C.I.Pigment Green 35, C.I.Pigment Green 7, C.I.Pigment Violet 23, C.I.Pigment Violet 37, C.I.Pigment Blue 15:6。

【0043】(分散染料)本発明で使用する水系分散インクに含有される分散染料の量はインク全体に対して1〜25重量%、好ましくは1.5〜20重量%の範囲で用いる事が好ましい。

【0044】使用する分散染料としては、以下の化合物である。

【0045】<Disperse Yellow Dye>C.I.Disperse Yellow 5, C.I.Disperse Yellow 42, C.I.Disperse Yellow 54, C.I.Disperse Yellow 64, C.I.Disperse Yellow 79, C.I.Disperse Yellow 82, C.I.Disperse Yellow 83, C.I.Disperse Yellow 93, C.I.Disperse Yellow 99, C.I.Disperse Yellow 100, C.I.Disperse Yellow 119, C.I.Disperse Yellow 122, C.I.Disperse Yellow 124, C.I.Disperse Yellow 129, C.I.Disperse Yellow 160, C.I.Disperse Yellow 184:1, C.I.Disperse Yellow 186, C.I.Disperse Yellow 198, C.I.Disperse Yellow 199, C.I.Disperse Yellow 204, C.I.Disperse Yellow 224, C.I.Disperse Yellow 237。

【0046】<Disperse Orange Dye>C.I.Disperse Orange 13, C.I.Disperse Orange 28, C.I.Disperse Orange 31:1, C.I.Disperse Orange 33, C.I.Disperse Orange 49, C.I.Disperse Orange 54, C.I.Disperse Orange 55, C.I.Disperse Orange 66, C.I.Disperse Orange 73, C.I.Disperse Orange 118, C.I.Disperse Orange 119, C.I.Disperse Orange 163。

【0047】<Disperse Red Dye>C.I.Disperse Red 5, C.I.Disperse Red 72, C.I.Disperse Red 73, C.I.Disperse Red 86, C.I.Disperse Red 88, C.I.Disperse Red 91, C.I.Disperse Red 92, C.I.Disperse Red 93, C.I.Disperse Red 111, C.I.Disperse Red 126, C.I.Disperse Red 127, C.I.Disperse Red 134, C.I.Disperse Red 135, C.I.Disperse Red 143, C.I.Disperse Red 145, C.I.Disperse Red 152, C.I.Disperse Red 153, C.I.Disperse Red 154, C.I.Disperse Red 159, C.I.Disperse Red 164, C.I.Disperse Red 167:1, C.I.Disperse Red 177, C.I.Disperse Red 181, C.I.Disperse Red 204, C.I.Disperse Red 208, C.I.Disperse Red 207, C.I.Disperse Red 221, C.I.Disperse Red 239, C.I.Disperse Red 240, C.I.Disperse Red 258, C.I.Disperse Red 277, C.I.Disperse Red 278, C.I.Disperse Red 283, C.I.Disperse Red 311, C.I.Disperse Red 323, C.I.Disperse Red 343, C.I.Disperse Red 348, C.I.Disperse

(6)

特開平8-143802

8

10

Red 356, C.I. Disperse Red 362.  
 【0048】<Disperse Violet Dye> C.I. Disperse Violet 33.

【0049】<Disperse Blue Dye> C.I. Disperse Blue 56, C.I. Disperse Blue 60, C.I. Disperse Blue 73, C.I. Disperse Blue 87, C.I. Disperse Blue 113, C.I. Disperse Blue 128, C.I. Disperse Blue 143, C.I. Disperse Blue 148, C.I. Disperse Blue 154, C.I. Disperse Blue 158, C.I. Disperse Blue 165, C.I. Disperse Blue 165:1, C.I. Disperse Blue 165:2, C.I. Disperse Blue 176, C.I. Disperse Blue 183, C.I. Disperse Blue 185, C.I. Disperse Blue 197, C.I. Disperse Blue 198, C.I. Disperse Blue 201, C.I. Disperse Blue 214, C.I. Disperse Blue 224, C.I. Disperse Blue 225, C.I. Disperse Blue 257, C.I. Disperse Blue 266, C.I. Disperse Blue 267, C.I. Disperse Blue 287, C.I. Disperse Blue 354, C.I. Disperse Blue 358, C.I. Disperse Blue 365, C.I. Disperse Blue 368.

【0050】<Disperse Green Dye> C.I. Disperse Green 61, C.I. Disperse Green 9, が挙げられる。  
 【0051】これらの染料のうち好ましくは、C.I. Disperse Yellow 5, C.I. Disperse Yellow 42, C.I. Disperse Yellow 83, C.I. Disperse Yellow 89, C.I. Disperse Yellow 98, C.I. Disperse Yellow 198, C.I. Disperse Yellow 224, C.I. Disperse Orange 29, C.I. Disperse Orange 49, C.I. Disperse Orange 73.

【0052】C.I. Disperse Red 92, C.I. Disperse Red 126, C.I. Disperse Red 145, C.I. Disperse Red 152, C.I. Disperse Red 159, C.I. Disperse Red 177, C.I. Disperse Red 181, C.I. Disperse Red 206, C.I. Disperse Red 283, C.I. Disperse Blue 60, C.I. Disperse Blue 7, C.I. Disperse Blue 128, C.I. Disperse Blue 154, C.I. Disperse Blue 201, C.I. Disperse Blue 214, C.I. Disperse Blue 224, C.I. Disperse Blue 257, C.I. Disperse Blue 287, C.I. Disperse Blue 368, などの化合物である。

【0053】またこれらの染料は好ましい例であり、これらのみに限定されるものではなく、また新規に合成されたものであってもよい。

【0054】(清剤) 本発明に用いられる清剤としては、水と混和性がある有機溶剤である。それらの清剤を分類すると、下記の3群に分ける事が出来る。①混和性が高く、蒸発しにくく親水性に優れた第1群の清剤、②疎水性炭素原子を表面に有し親水性の表面へのぬれ性も良く、蒸発阻性もある第2群の清剤、③適度のぬれ性を有し低粘度の第3群の清剤 (一般アルコール類) である。

【0055】① 第1群に属する清剤としては、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、トリプロピレングリコール、グリセリン、

1, 2, 4-ブタントリオール、1, 2, 6-ヘキサントリオール、1, 2, 5-ペンタントリオール、1, 2-ブタンジオール、1, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、ジメチルスルホキシド、ダイセトアンコール、グリセリンモノアリールエーテル、プロピレングリコール、ブチレングリコール、ポリエチレングリコール300、チオジグリコール、N-メチル2-ピロリドン、2-ピロリドン、γ-ブチロラクトン、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、スルホラン、トリメチロールプロパン、トリメチロールエタン、ネオペンチルグリコール、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノイソプロピルエーテル、エチレングリコールモノアリールエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、β-ジヒドロキシエタノール、ウレア、アセチルアセトン、ペンタエリスリトール、1, 4-シクロヘキサジオール等である。

【0056】② 第2群に属する清剤としては、ヘキシルエチレングリコール、エチレングリコールモノプロピルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノイソブチルエーテル、エチレングリコールモノフェニルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコールジメチルエーテル、トリエチレングリコールジエチルエーテル、テトラエチレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノブチルエーテル、トリプロピレングリコールモノメチルエーテル、グリセリンモノアセテート、グリセリンジアセテート、グリセリントリアセテート、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、シクロヘキサノール、1, 2-シクロヘキサジオール、1-ブタノール、3-メチル-1, 5-ペンタンジオール、3-ヘキセン-2, 5-ジオール、2, 3-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、2, 4-ペンタンジオール、2, 5-ヘキサンジオール等である。

【0057】③ 第3群に属する清剤としては、エタノール、n-プロパノール、2-プロパノール、1-メトキシ-2-プロパノール、フルアルアルコール、テトラヒドロフルアルアルコール等である。

【0058】上記の清剤は、一種または二種以上を適宜

(7)

特開平8-143802

11

選択して使用することができる。水溶性溶剤の総量はおおむねインク全体に対して5〜40重量%である。

【0059】(その他の添加物)本発明の水系分散インクには、その他の添加物として、例えばpH調整剤、防腐剤などを添加することが可能である。腐蝕性領域で安定かつ有効な市販防腐剤としてはプロセセル(ゼネカ米国)などが代表的である。

【0060】以上のような材料から構成されるインクの基礎物性をまとめると、粘度:2〜6cps、表面張力:35〜55dyn/cm、pH:7.0〜10.0、平均粒径80〜200nm、好ましくは80〜150nm、より好ましくは80〜120nmの範囲である。インク中の分散体固形分濃度は、概ね1〜25重量%、好ましくは1.5〜20重量%の範囲である。

【0061】なお、インク中の水の含有量は、通常10〜93重量%、好ましくは25〜87重量%の範囲である。

【0062】次に、本発明の水系分散インクの調製法について説明する。

(顔料分散体あるいは分散染料分散体の微粒子化) まず、水溶性有機溶剤、顔料または分散染料を高分子分散剤を用いて分散処理して顔料分散体あるいは分散染料分散体の微粒子分散体を得る。本発明の材料を用いて微粒子分散体を得るには以下の方法を取る。

【0063】顔料あるいは分散染料のウエットケーキをアニオン性界面活性剤を有するアニオン系高分子分散剤溶液にてブレミキシング処理を行い、引き続き高圧速度の分散装置でミリングし、粗大粒子を除去するために遠心分離処理を行う。このとき1種の分散装置では目的の粒径が収率良く得られない場合には、数種の分散装置を併用することも有効である。ピーズを用いず、10.000rpmを超える高速度回転のミキシング装置を使用する方法、分散剤溶液をジェットにして高圧で顔料と接触させる方法、あるいは超音波分散などピーズミルを組み合わせたことは効果的である。

【0064】その後、所望のインク処方用の材料を添加し、場合によっては35〜50℃に昇温してエージング処理を施す。しる後、最終的に所望の平均粒径を得るための遠心分離処理、加圧濾過などを行う。ただし小粒径にするのが困難な有機顔料や分散染料の場合、色材合成時に高分子分散剤あるいは界面活性剤を共存させ、結晶成長を抑制して小粒径にしておく方法、あるいは合成反応が終了し結晶を析出させる際において高分子分散剤あるいは界面活性剤と接触させ結晶成長を抑制し、小粒径かつ均一な粒径を高めたウエットケーキ状態の原料を使用することが効果的である。

【0065】(水系分散インクの調製)上記の様にして得られた顔料分散体あるいは分散染料分散体の微粒子と、水、一級式(Ⅰ)で示される化合物からなる水溶性有機溶剤、その他の水と混和性がある有機溶剤、必要に

12

応じてその他の添加剤を各々所定量で配合して混拌し均一に分散して本発明の水系分散インクを得る。

【0066】本発明の水系分散インクは、上記の分散染料分散体または有機顔料分散体を用いたインクであり、バブルジェット記録装置における安定した吐出を行なうことができ、すなわち3KH<sub>2</sub>〜6KH<sub>2</sub>での駆動電圧液滴に安定できるバブルジェット用水系分散インクである。

【0067】また、本発明の水系分散インクは、バブルジェット方式を用いて、分散染料または顔料を記録に用いるあらゆる用途に向けた設計に利用することが出来る。具体的には、文房具、カラープリンタ、カラープロッター、ポスター印刷、看板印刷、転写印刷、複写、液晶ディスプレイ用カラーフィルタ等である。

【0068】本発明のインクを用いて記録を行なうのに好適な方法及び装置としては、記録ヘッドの室内のインクに記録信号に対応した熱エネルギーを与え、該熱エネルギーにより液滴を発生させる方法及び装置が挙げられる。

【0069】その装置の主要部であるヘッド構成例を図1、図2及び図3に示す。ヘッド13はインクを消費溝14を有するガラス、セラミックス又はプラスチック板等と、発熱抵抗体15に用いられる発熱ヘッド15(図でヘッドが示されているが、これに限定されるものではない)とを密着して得られる。発熱ヘッド15は酸化シリコン等から形成される保護層16、アルミニウム電極17〜1及び17〜2、ニクロム等で形成される発熱抵抗体層18、蓄熱層19、アルミナ等の放熱性の良い基板20より成っている。

【0070】インク21は吐出オリフィス(微孔)22迄来ており、不図示の圧力によりメニスカス23が形成している。今、電極17〜1、17〜2に電気信号が加わると、発熱ヘッド15のnで示される領域が急激に発熱し、ここに接しているインク21に気泡が発生し、その圧力でメニスカス23が突出し、インク21が吐出し、オリフィス22より記録用微小滴24となり、被記録材25に向かって飛翔する。

【0071】図3は図1に示すヘッドを多数並べたマルチヘッドの外部図を示す。該マルチヘッドはマルチ層26を有するガラス板27と、図1に説明したものと同様な発熱ヘッド28を密着して製作される。尚、図1は、インク流路に沿ったヘッド13の断面図であり、図2は図1のA-B線での切断面である。

【0072】図4に、かかるヘッドを組み込んだバブルジェット記録装置の1例を示す。図4において、61はワイピング部材としてのブレードであり、その一端はブレード保持部材によって保持されて固定端となり、カンチレバーの形態をなす。ブレード61は記録ヘッドによる記録領域に隣接した位置に配設される。

【0073】又、本例の場合、記録ヘッドの移動経路中

(6)

特開平8-143802

13

に突出した形態で保持される。62はキャップであり、ブレード61に隣接するホームポジションに配置され、記録ヘッドの移動方向と直交方向に移動して吐出口面と当接し、キャッピングを行う構成を具備する。更に63はブレード61に隣接して配置されるインク収収体であり、ブレード61と同様、記録ヘッドの移動経路中に突出した形態で保持される。上記ブレード61、キャップ62、収収体63によって吐出回復部64が構成され、ブレード61及び収収体63によってインク吐出口面の水分、塵埃等の除去が行われる。

【0074】65は吐出エネルギー発生手段を有し、吐出口を配した吐出口面に対向する記録媒体にインクを吐出して記録を行う記録ヘッドであり、66はこの記録ヘッド65を駆動して記録ヘッド65の移動を行うためのキャリッジである。キャリッジ66はガイド輪67と推動可動に結合し、キャリッジ66の一部はモータ68によって駆動されるベルト69と推挽（不図示）している。これによりキャリッジ66はガイド輪67に沿って移動が可能となり、記録ヘッド65による記録領域及びその隣接した領域の移動が可能となる。

【0075】51は記録媒体を挿入する為の給紙部であり、52は不図示のモータにより駆動される紙送りローラである。これらの構成によって記録ヘッドの吐出口面と対向する位相へ給紙部が給紙され、記録が進行するにつれて排紙ローラ63を配した排紙部へ排紙される。

【0076】上記の構成において、記録ヘッド65が記録終了時でホームポジションに戻る際、ヘッド面位置64のキャップ62は記録ヘッド65の移動経路から退避しているが、ブレード61は移動経路中に突出している。この結果、キャップ62が記録ヘッド65の吐出面に当接してキャッピングを行う場合、キャップ62は記録ヘッドの移動経路中に突出する態に移動する。

【0077】記録ヘッド65がホームポジションから記録開始位置へ移動する場合、キャップ62及びブレード61は、上記したワイピング時の位置と同一の位置にある。この結果、この移動においても、記録ヘッド65の吐出口面はワイピングされる。

【0078】上記の記録ヘッドのホームポジションへの移動は、記録終了時や吐出回復時ばかりでなく、記録ヘッドが記録のために記録領域を移動する間に所定の間隔で記録領域に隣接したホームポジションへ移動し、この移

14

動に伴って上記ワイピングが行われる。

【0079】図5は、ヘッドにインク供給部材、例えば、チューブを介して供給されるインクを収容したインクカートリッジの一例を示す図である。ここで40は供給所インクを収容したインク収容部、例えば、インク袋であり、その先端にはゴム製の栓42が設けられている。この栓42に針（不図示）を挿入することにより、インク袋40中のインクをヘッドに供給可能ならしめる。44は弾性インクを受容するインク収収体である。インク収容部としては、インクとの接界面がポリオレフィン、特にポリエチレンで形成されているのが本発明にとって好ましい。

【0080】本発明で使用されるインクジェット記録装置としては、上記の如きヘッドとインクカートリッジとが別体となったものに限らず、図6に示す如きそれらが一体となったものにも好適に用いられる。

【0081】図8において、70は記録ユニットであって、この中にはインクを収容したインク収容部、例えば、インク収収体が収納されており、かかるインク収収体のインクが複数のオリフィスを有するヘッド部71からインク滴として吐出される構成を用いている。インク収収体の材料としては、ポリウレタンを用いるのが本発明にとって好ましい。

【0082】72は、記録ユニット内部を大気と連通させる為の大気導通口である。この記録ユニット70は、図4で示す記録ヘッドに代えて用いられるものであって、キャリッジ66に対し駆動自在になっている。

【0083】

【実施例】次に、実施例を挙げて本発明を具体的に説明する。以下の説明では重量割合であることを表わし、重量平均分子量はステレンポリマーを標準としたGPC法により測定した値、平均粒径は動的光散法によって測定した数値である。

【0084】実施例1

【黒色インクB-1】アニオン系成分P-1（スチレン-メタクリル酸-エチルアクリレート：炭素40.0、重量平均分子重60.0、固形分2.0重量%の水溶液、主成分：モノエタノールアミン）を高分子分散剤として用いて以下のカーボンブラック分散体B-1を作成した。

【0085】

分散体B-1

P-1 水溶液（固形分2.0重量%） 40部

カーボンブラック MA100（三菱化成社製） 24部

エチレンジグリコール 2.0部

水 116部

【0086】これらの材料をバッチ式攪拌型サンドミル（アイメックス社製）に仕込み、1mm径のガラスビーズをメディアとして充填し、水冷しつつ3時間分散処理

を行った。分散後の原の粘度は、9cps、pHは10.0であった。この分散液を遠心分離機にかけ粗大粒子を除去し、平均粒径135nm、固形分13%の分散

(9)

特開平8-143802

15

16

体B-1を得た。

【0087】

インク

分散体B-1 (固形分13%)	50部
フェノールのエチレンオキシド5モル付加化合物	10部
グリセリン	10部
イソプロピルアルコール	3部
水	27部

を添加し、充分に攪拌して粘度3、2cps、表面張力  
45dyn/cm、pH10.0の黒色インクジェット  
インクB-1を得た。

【0088】実施例2

【イエローインクY-2】アニオン系高分子P-2 (ス

分散体Y-2

P-2水溶液 (固形分20重量%)	35部
ビグメントイエロー74	25部
エチレングリコール	15部
水	125部

以下実施例1と同様に分散処理を行い、平均粒径1  
25nm、固形分15%の分散体Y-2を得た。

インクY-2

分散体Y-2 (固形分15%)	50部
フェノールのエチレンオキシド10モル付加化合物	10部
グリセリン	10部
イソプロピルアルコール	3部
水	27部

このようにして粘度2、8cps、表面張力44dyn  
/cm、pH9.5のイエロー色インクジェットインク  
Y-2を得た。

【0091】実施例3

【イエローインクY-3】アニオン系高分子P-3 (ス

分散体Y-3

P-3水溶液 (固形分20重量%)	35部
ビグメントイエロー109	24部
エチレングリコール	6部
水	135部

以下実施例1と同様に分散処理を行い、平均粒径1  
20nmの分散体Y-3を得た。

インクY-3

分散体Y-3 (固形分15%)	50部
バクテリウムフェノールのエチレンオキシド5モル付加化合物	10部
グリセリン	10部
ジエチレングリコール	7部
水	23部

上記成分を充分に攪拌して粘度3、2cps、表面張力  
46dyn/cm、pH9.5のイエロー色インクジェ  
ットインクY-3を得た。

【0094】実施例4

分散体C-4

P-1水溶液 (固形分20重量%)	30部
-------------------	-----

チレン-アクリル酸-n-ブチルアクリレート：酸部2  
80、重量平均分子量11000、固形分20重量%の  
水性液、中和剤：ジエタノールアミン)を分散剤として  
用いて以下のイエロー分散体Y-2を作成した。

【0089】

【0090】

チレン-アクリル酸-n-ブチルアクリレート：酸部3  
60、重量平均分子量9000、固形分20重量%の水  
溶液、中和剤：モルフォリン)を分散剤として用いて以  
下のイエロー分散体Y-3を作成した。

【0092】

【0093】

【シアンインクC-4】アニオン系高分子P-1を実施  
例1と同様に分散剤として用いて以下のシアン色分散  
体C-4を作成した。

【0095】

(10)

特開平8-143802

17

18

ビグメントブルー15:3 24部  
(ファストゲンブルーFCF、大日本インキ化学社製)  
エタノール 11部  
水 135部

以下実施例1と同様にして分散処理を行い、平均粒径1  
20nm、固形分15%の分散体C-4を得た。 【0096】

インクC-4  
分散体C-4 (固形分15%) 50部  
パラメチルフェノールのエチレンオキシド4モル付加化合物 10部  
グリセリン 10部  
ジエチレングリコール 7部  
水 23部

以上の材料を充分に攪拌して粘度3.3cps、表面張力47dyn/cm、pH9.6のシア青色インクジェットインクC-4を得た。

【0097】実施例5  
マゼンタインクM-5 アニオン系高分子P-1を分

散剤として用い、ビグメントレッド122 (大日本インキ化学社製) を実施例1と同様に分散してマゼンタ色分散体M-5を作成した。この分散体の平均粒径は145nm、固形分18%であった。 【0098】

インクM-5  
分散体M-5 40部  
パラメチルフェノールのエチレンオキシド2.9モル付加化合物 1.5部  
N-メチルピロリドン 10部  
トリエチレングリコールモノメチルエーテル 5部  
水 30部

以上の材料を充分に攪拌して粘度3.5cps、表面張力43dyn/cm、pH9.4のマゼンタ色インクジェットインクM-5を得た。

【0099】実施例6

分散体B1-6  
P-2水溶液 (固形分20重量%) 20部  
C-1、デイスバースブルー79ウエットケーキ 3.2部 (固形分)  
ジエチレングリコール 1.5部  
水 141部

この分散体の平均粒径は125nm、固形分17%であった。

インクB1-6  
分散体B1-6 (固形分17%) 50部  
グリセリン 15部  
フェノールのエチレンオキシド1.5モル付加化合物 7部  
水 28部

これらの成分を充分に攪拌して粘度2.5cps、表面張力43dyn/cm、pH9.7のブルー色インクジェットインクB1-6を得た。

【0102】実施例7

分散染料レッドインクR-7 アニオン系高分子P-5 (スチレン-アクリル酸-エチルアクリレート:酸価

【0098】  
分散剤として用い、ビグメントレッド122 (大日本インキ化学社製) を実施例1と同様に分散してマゼンタ色分散体M-5を作成した。この分散体の平均粒径は145nm、固形分18%であった。

【0100】  
分散染料ブルーインクB1-6 アニオン系高分子P-2を分散剤として用い実施例2と同様にして分散を行い以下のブルー色分散体B1-6を作成した。

250、重量平均分子量13000、固形分20重量%の水溶液、中和剤:アミノメチルプロパノール)を分散剤として用い、以下のレッド色分散体R-7を作成した。

【0103】

(11)

特開平8-143802

19

20

P-5水溶液（固形分20重量%）  
C. 1. デイスパースレッド158ウエットケーキ

20部

イソプロピルアルコール

24部（固形分）

水

10部

146部

以下実施例1と同様にして分散処理を行い、平均粒径1  
15 $\mu$ m、固形分13.5%の分散体R-7を得た。

[0104]

インクR-7

分散体R-7

40部

チオジグリコール

16部

エチルフェニールのエチレンオキシド15モル付加化合物

10部

エチレングリコールジエチルエーテル

5部

水

29部

これらの成分を充分に混拌して粘度3.0cps、表面  
張力47dyn/cm、pH9.6のレッド色インクジ  
ェットインクR-8を得た。最終調製物の固形分は、約  
5重量%であった。

[0105] 実施例8

[分散染料イエローインクY-8] アニオン系高分子P-5

[0106]

分散体Y-8

P-5水溶液（固形分20重量%）

15部

C. 1. デイスパースイエロー64ウエットケーキ

28部（固形分）

エチレングリコール

20部

水

137部

以下実施例1と同様にして分散処理を行い、平均粒径1  
35 $\mu$ m、固形分15%の分散体Y-8を得た。

[0107]

インクY-8

分散体Y-8

45部

フェニールのエチレンオキシド4モル付加化合物

10部

チオジグリコール

10部

グリセリン

5部

これらの成分を充分に混拌して粘度2.7cps、表面  
張力51dyn/cm、pH9.2のイエロー色インク  
ジェットインクY-8を得た。

[0108] 実施例9

[マゼンタ色インクM-9] アニオン系高分子P-5

[0109]

分散体M-9

P-5水溶液（固形分20重量%）

15部

スカレートF2B-02ペースト

30部

エチレングリコール

10部

水

130部

上記材料を良くブレキシングし、実施例1と同様にして  
分散処理を行い、平均粒径128 $\mu$ m、固形分9.0

[0110]

インクM-9

分散体M-9

60部

フェニールのエチレンオキシド15モル、及びプロピレンオキシド2モル付加化合物（下記構造の化合物）

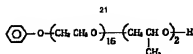
10部

[0111]

[化4]

(12)

特開平8-143802



[0112]

グリセリン  
エチレングリコール  
イソプロピルアルコール  
水

7部  
10部  
4部  
9部

これらの成分を十分に攪拌混合し、粘度2.7cps、  
表面張力47dyn/cm、pH8.8のマゼンタ色イ

ンクジェットインクM-9を得た。

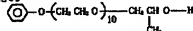
[0113]

インクM-10  
分散体M-9  
フェノールのエチレンオキシド10モル、及びプロピレンオキシド1モル付加化  
合物（下記構造の化合物）

60部  
8部

[0114]

[化5]



[0115]

デオジグリコール  
グリセリン  
水

13部  
10部  
9部

これらの成分を十分に攪拌混合し、粘度2.4cps、  
表面張力55dyn/cm、pH8.9のマゼンタ色イ

ンクジェットインクM-10を得た。

[0116] 比較例1

[比較例インクCY-1] 実施例2のインクY-2にお  
いて、フェノールのエチレンオキシド10モル付加化  
合物の代りにエチレングリコールを用いたインクを  
作成し、比較例インクCY-1とした。

[0117] 比較例2

[比較例インクCY-2] 実施例3のインクY-3にお  
いて、パラメチルフェノールのエチレンオキシド5モ  
ル付加化合物の代りにエチレングリコールを用いた  
インクを作成し、比較例インクCY-2とした。

[0118] 比較例3

[比較例インクCC-3] 実施例4のインクC-4にお  
いて、パラメチルフェノールのエチレンオキシド4モ  
ル付加化合物の代りにグリセリンを用いたインクを  
作成し、比較例インクCC-3とした。

[0119] 比較例4

[比較例インクBL-4] 実施例6のインクBL-6  
において、フェノールのエチレンオキシド15モル付  
加化合物の代りにトリエチレングリコールを用いた  
インクを作成し、比較例インクBL-4とした。

[0120] 比較例5

[比較例インクCY-5] 実施例2のインクY-2にお  
いて、フェノールのエチレンオキシド10モル付加化  
合物の代りにフェノールのエチレンオキシド3モル付  
加化合物を用いたインクを作成し、比較例インクCY-5  
とした。

[0121] 比較例6

[比較例インクCY-6] 実施例3のインクY-3にお  
いて、パラメチルフェノールのエチレンオキシド5モ  
ル付加化合物の代りにパラメチルフェノールのエチ  
レンオキシド3モル付加化合物を用いたインクを  
作成し、比較例インクCY-6とした。

[0122] 比較例7

[比較例インクCC-7] 実施例4のインクC-4にお  
いて、パラメチルフェノールのエチレンオキシド4モ  
ル付加化合物の代りにパラメチルフェノールのエチ  
レンオキシド3モル付加化合物を用いたインクを  
作成し、比較例インクCC-7とした。

[0123] 比較例8

[比較例インクBL-8] 実施例6のインクBL-6  
において、フェノールのエチレンオキシド15モル付  
加化合物の代りにグリセリンのエチレンオキシド15モ  
ル付加化合物を用いたインクを作成し、比較例インク  
BL-8とした。

[0124] 製造方法

[吐出耐久性試験] 350dpiで64ノズルを有する  
パブルジェット記録ヘッドを搭載したインクジェット  
記録装置に、インク供給チューブを介して各実施例および  
各比較例の各々のインクを充填した。記録装置の駆動周  
波数は4kHz、車ドットの液滴量は80ngである。  
この条件で1本おきの32ノズルを用いた、5×10<sup>8</sup>  
パスルの連続吐出試験を実施した。判定は初期5×10<sup>8</sup>  
パスル吐出後にそれぞれ、文庫、ベタパターン、原稿  
を含むテスト文庫を印刷し、印字性の劣化を評価した。  
この結果を表1に示した。



(13)

特開平8-143802

23

24

## 【0125】詳細

○…鮮明な文字、均一であざやかなべた印刷、よれの無い露液印刷

△…ややかすれた文字、濃度の低下が見られるべた印刷、よれが発生している露液印刷

×…かすれがあり読みにくい文字、不均一でうすいべた印刷、不吐出も発生し、乱れた露液印刷

○が、実使用上問題無いレベルである。

【0126】〔保存安定性試験〕各実施例および各比較例の各々のインク50mlを内容積100mlのショット耐熱瓶に詰め、密栓し、60℃で3ヶ月の促進保存試験を行った。判定は、保存後粘度を測定し、保存性の良否を判定した。この結果を表1に示した。

## 【0127】詳細

○…粘度上昇がほとんどなく、平均粒径の上昇も無い。

○…粘度上昇が初期に対して10%以内で、沈降物は少ない。

△…粘度変化が初期に対して10～50%あり、沈降が

発生している。

×…ゲル化している。あるいは固い沈降になっている。

○、△が、実使用上問題無いレベルである。

【0128】〔露液プリントテスト〕実施例6、7、8および比較例4、8のインクを、360dpiで64ノズルを有するバブルジェット記録ヘッドを搭載したカラーインクジェット記録装置に充填して、ポリエステル布帛にカラー記録を行った。記録後、180℃で8分間スチーム中で加熱し、増粘の洗浄処理を行って、検染物を得た。得られた検染物の均染性を目標値として、評価した。この結果を表1に示した。

## 【0129】詳細

○…印字部分の発色ムラがなく鮮明

△…発色ムラがややあり、よれ、かすれが発生している

×…発色ムラと、よれ、かすれが目立つ、濃度もうすい

## 【0130】

〔表1〕

	インク	吐出耐久試験	保存安定性試験	検染プリントテスト
実施例1	B-1	○	◎	—
実施例2	Y-2	○	◎	
実施例3	Y-3	○	◎	
実施例4	C-4	○	◎	
実施例5	M-5	○	◎	
実施例6	BL-6	○	◎	○
実施例7	R-7	○	◎	○
実施例8	Y-8	○	◎	○
実施例9	M-9	○	◎	—
比較例1	CY-1	×	◎	—
比較例2	CY-2	×	◎	
比較例3	CC-3	×	◎	
比較例4	CBL-4	×	◎	×
比較例5	CY-5	△	△	—
比較例6	CY-6	△	×	
比較例7	CC-7	×	◎	
比較例8	CBL-8	△	○	△

## 【0131】

〔発明の効果〕以上説明したように、本発明の水系分散インクは、分散染料分散体または有機顔料分散体を用い

たバブルジェット用インクであり、保存安定性に優れ、バブルジェット記録装置における安定した吐出を行なうことができる。

(14)

特開平8-143802

25

25

【0132】また、本発明の水系分散インク及びこれを用いたインクジェット記録方法、記録装置によれば、普通紙や布帛類に対してカラー記録を行った場合、にじみ、フェザリングの発生が無く、定着性に優れ、かつ発色性に優れ、堅牢性の良好な印字物が得られる。

【図面の簡単な説明】

【図1】インクジェット記録装置のヘッド部の横断面図である。

【図2】インクジェット記録装置のヘッド部の縦断面図である。

【図3】図1及び図2に示したヘッドをマルチ化したヘッドの外観斜視図である。

【図4】インクジェット記録装置の一例を示す斜視図で

ある。

【図5】インクカートリッジの縦断面図である。

【図6】記録ユニットの斜視図である。

【符号の説明】

61 ワイピング部材

62 キャップ

63 インク吸取体

64 吐出回復部

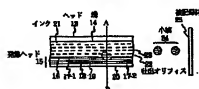
65 記録ヘッド

66 キャリッジ

71 オリフィス先端（ヘッド部）

72 大気連通口

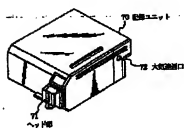
【図1】



【図3】



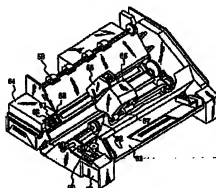
【図6】



【図2】



【図4】



(15)

特願平8-143802

## フロントページの続き

(72)発明者 小池 祥司  
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ  
ノン株式会社内  
(72)発明者 春田 昌宏  
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ  
ノン株式会社内

(72)発明者 山本 智也  
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ  
ノン株式会社内  
(72)発明者 鈴木 真理子  
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ  
ノン株式会社内